

SÉRIE A, N° 259

N° D'ORDRE

894.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul VILLARD.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES HYDRATES DE GAZ.

2^e THÈSE. — ÉTUDE DES GAZ LIQUÉFIÉS.

Soutenues le *27* juin 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

BOUTY, } *Examineurs.*
JOLY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul VILLARD.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES HYDRATES DE GAZ.

2^e THÈSE. — ÉTUDE DES GAZ LIQUÉFIÉS.

Soutenues le 28 juin 1896, devant la Commission d'Examen.



MM. TROOST, *Président.*
BOUTY, } *Examineurs.*
JOLY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	JOLY.....	Chimie.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR A. JOLY,

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

DES

HYDRATES DE GAZ.

INTRODUCTION.

En 1810, Humphry Davy ⁽¹⁾ démontrait que le corps solide qui se forme quand on refroidit du chlore humide, ou une dissolution aqueuse de ce gaz, est une combinaison d'eau et de chlore. Depuis cette découverte la question des hydrates de gaz a fait peu de progrès jusqu'au moment où Isambert ⁽²⁾ montra, précisément à propos de l'hydrate de chlore, qu'il s'agissait là de composés dissociables suivant la loi de Debray. Un certain nombre de corps du même genre ont cependant été découverts dans cet intervalle de temps : en 1828, A. de la Rive ⁽³⁾ préparait pour la première fois l'hydrate du gaz sulfureux ; l'année suivante, Löwig ⁽⁴⁾ signalait l'hydrate de brome ; Wöhler ⁽⁵⁾ obtenait, en 1840, l'hydrate d'hydrogène sulfuré, et, en

(1) *Philosophical Trans.*, année 1811, p. 30.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 481.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XL, p. 405.

(4) *Annalen der Physik.*, t. XIV, p. 485. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XLII, p. 113.

(5) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 125.

1856, M. Berthelot ⁽¹⁾ montrait que le chlorure et le bromure de méthyle se combinent avec l'eau.

Les hydrates d'hydracides, moins faciles à obtenir que les précédents, ne sont signalés que plus tard; celui d'acide chlorhydrique, en 1876, par MM. Pierre et Puchot ⁽²⁾; celui d'acide bromhydrique, en 1878, par M. Berthelot ⁽³⁾.

Le premier hydrate de gaz offrant de fortes tensions de dissociation est découvert, en 1878, par M. Cailletet ⁽⁴⁾ qui obtient un composé neigeux instable en mettant de l'acétylène liquide en présence d'eau et d'huile de lin.

La seule connaissance du fait qu'il s'agissait de combinaisons dissociables a fait rapidement découvrir quelques hydrates nouveaux : ceux d'anhydride carbonique ⁽⁵⁾, d'hydrogène phosphoré ⁽⁶⁾, d'hydrogène sélénié ⁽⁷⁾ ont été obtenus la même année, en 1882. Une étude assez détaillée de l'hydrate carbonique a été faite par Wroblewski à cette époque.

Au point de vue de la théorie générale de la dissociation, les hydrates de gaz ont fourni la matière de travaux intéressants à M. Roozeboom ⁽⁸⁾, à Isambert ⁽⁹⁾, à M. Le Châtelier ⁽¹⁰⁾. M. Roozeboom a étudié les conditions de formation et mesuré les tensions de divers hydrates, découvre un nouveau composé du même genre, formé par l'eau et le gaz chlorhydrique (HCl , H^2O), moins riche en eau que celui que l'on connaissait. Mais aucune conclusion générale ne se dégage de ses nombreuses analyses.

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVI, p. 490.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 46.

⁽³⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XIV, p. 368.

⁽⁴⁾ *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 4^e série, t. XXVII, p. 88.

⁽⁵⁾ WROBLEWSKI, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 212 et 954.

⁽⁶⁾ CAILLETET et BORDET, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 58. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 5^e série, t. VIII.

⁽⁷⁾ DE FORCGRAND, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 129.

⁽⁸⁾ *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, IV, V, VI.

⁽⁹⁾ *Comptes rendus*, t. LXXXVI et XCXVIII.

⁽¹⁰⁾ *Comptes rendus*, t. XCV et CI.

On peut rapprocher des hydrates de gaz proprement dits un certain nombre de composés dont l'existence n'a, toutefois, jamais été bien démontrée que dans trois cas. Quelques liquides volatils peuvent donner, en s'évaporant à l'air humide, des cristaux ayant l'apparence de givre, et au sujet desquels deux opinions opposées ont été soutenues : en 1856 ⁽¹⁾, M. Berthelot montra que les cristaux obtenus par l'évaporation du sulfure de carbone à l'air contenaient de l'eau et du sulfure; leur composition, d'après M. Duclaux ⁽²⁾, serait exprimée par la formule C^2S^4, H^2O : elle correspondrait, au contraire, suivant M. Ballo ⁽³⁾, à $C^2S^4, 2H^2O$.

En 1878, M. Tanret ⁽⁴⁾ attribue aux cristaux que donne l'éther dans les mêmes conditions, une composition représentée par la formule $C^4H^{10}O, 2H^2O$; mais il constate que, si la température s'élève jusque vers 0° , il ne reste plus que de la glace.

Suivant M. Decharme ⁽⁵⁾, les arborescences cristallines obtenues dans ces conditions, soit avec l'éther ou le sulfure de carbone, soit avec d'autres liquides volatils, seraient simplement formées par de la glace. Cette opinion semble justifiée par le fait que les cristaux obtenus ne peuvent être conservés au-dessus de 0° à la pression ordinaire; déjà, au voisinage de 0° , ils ne sont plus constitués que par de la glace.

On doit cependant considérer comme bien établie l'existence de l'hydrate de chloroforme, étudié en 1885 par MM. Chancel et Parmentier ⁽⁶⁾. Ce corps peut, en effet, se former au-dessus de 0° et ne fond qu'à $+1^\circ,6$.

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVI, p. 490.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1099.

⁽³⁾ *Deutsch. chem. Gesell.*, t. IV, p. 118.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 765.

⁽⁵⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. III, p. 236.

⁽⁶⁾ *Comptes rendus*, t. C, p. 27.

Mais, sauf pour le chloroforme, le bromure de méthyle et le brome, aucune preuve décisive n'a été donnée en faveur de l'existence ou de la non-existence d'hydrates définis formés par les liquides volatils. Les cristaux obtenus fondant vers 0° , le caractère qui eût le mieux permis de les différencier de la glace faisait défaut, et l'on ne s'est pas adressé aux propriétés optiques pour résoudre la question qui restait ainsi sans solution définitive.

Au cours de cet exposé, j'indiquerai à quels caractères précis on peut reconnaître si l'on se trouve en présence de glace ou d'un hydrate.

L'étude de ces composés singuliers m'a paru intéressante à plusieurs points de vue : en ce qui concerne les gaz proprement dits, une seule propriété paraissait commune à leurs hydrates, celle de se dissocier suivant la loi de Debray. Il m'a semblé qu'un lien plus étroit devait exister entre des composés en apparence si analogues, à n'en juger que par leur mode de formation et leur ressemblance avec les hydrates sulfhydrés qui offrent entre eux une parfaite identité de constitution et de forme cristalline, ainsi qu'il résulte des travaux de M. de Forcrand ⁽¹⁾.

Cette similitude de propriétés et de composition paraît vraisemblable quand on songe à la nature de ces combinaisons : je ne puis mieux faire que de rappeler à ce sujet les termes dans lesquels s'exprimait, en 1856, M. Berthelot, à propos des composés de ce genre ⁽²⁾ :

« ... ces corps sont éminemment propres à l'examen des modifications apportées aux propriétés physiques des deux éléments d'une combinaison par le seul fait de leur réunion. En effet, les deux composants subsistent intégralement

⁽¹⁾ *Thèse de Paris*; 1882 — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXVIII, p. 5.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVI, p. 491.

dans le composé; ils y conservent un état moléculaire aussi voisin que possible de celui qu'ils possèdent à l'état de liberté. »

Il est, par suite, permis de supposer que la nature du gaz combiné avec l'eau ne doit avoir que peu d'influence sur les propriétés générales et la constitution du composé; tous ces hydrates se rapporteraient ainsi à un type unique; cette hypothèse s'est confirmée pour tous ceux que j'ai étudiés.

Quant aux combinaisons que l'eau paraît former avec les liquides volatils, leur existence n'était pas démontrée, exception faite pour les hydrates de chloroforme, de bromure de méthyle et de brome. Il pouvait être intéressant d'éclaircir cette question et de chercher si ces composés présentaient quelque analogie avec les hydrates de gaz.

L'intérêt qui s'attachait à l'étude de ces combinaisons s'augmentait du fait que, dès mes premiers essais dans cette voie, j'ai pu obtenir un certain nombre d'hydrates de gaz qui, à ma connaissance du moins, n'avaient pas encore été signalés; voici la liste des gaz correspondants :

Protoxyde d'azote ⁽¹⁾ .	Fluorure d'éthyle ⁽⁴⁾ .
Formène ⁽¹⁾ ⁽²⁾ .	Fluorure de méthylène ⁽³⁾ .
Éthane ⁽¹⁾ .	Bifluorure de carbone ⁽³⁾ .
Propane ⁽³⁾ .	Tétrafluorure de carbone ⁽³⁾ .
Éthylène ⁽¹⁾ ⁽²⁾ .	Fluoroforme ⁽³⁾ .
Fluorure de méthyle ⁽⁴⁾ .	Éthylène chloré.

Les composés obtenus avec ces divers gaz se conservent tous jusqu'à la température ordinaire. La plupart présentent des tensions de dissociation très fortes; celle de

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 1602.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. CVII, p. 395.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. CXI, p. 302.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. CXI, p. 183.

l'hydrate de formène est d'environ 25^{atm} à 0° et atteint 150^{atm} à la température ordinaire.

D'autre part, j'ai réussi à combiner avec l'eau plusieurs liquides volatils, et à obtenir ainsi des cristaux susceptibles de se former et de se conserver à plusieurs degrés au-dessus de 0° , le plus souvent jusqu'à $+15^{\circ}$ ou $+20^{\circ}$. Ces cristaux n'étaient donc pas constitués par de la glace. Parmi les liquides soumis à l'expérience, les suivants ont donné un résultat positif :

Chlorure d'éthyle (1).	Bromure d'éthyle.
Iodure de méthyle (1).	Iodure d'éthyle.
Chlorure d'éthylène.	Tétrachlorure de carbone.
Chlorure d'éthylidène.	Sulfure de carbone.
Chlorure de méthylène.	

Enfin, les appareils que je devais établir en vue d'étudier commodément les hydrates à hautes pressions trouvaient une application immédiate dans l'étude des gaz liquéfiés. Les deux ordres de recherches sont expérimentalement très voisins, procèdent des mêmes dispositifs, des mêmes instruments de mesure, et se complètent souvent l'un par l'autre.

Dès les premiers essais, j'ai dû reconnaître qu'à vouloir étudier un nombre considérable de corps, je m'exposerais à ne faire qu'une série de monographies superficielles. J'ai préféré me restreindre à quelques exemples, reprendre au besoin quelques expériences antérieures, et arriver à des résultats d'où il fût possible de déduire quelques conclusions générales.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été commencées à la Faculté des Sciences de Montpellier, dans le laboratoire de M. de Forcrand. Elles ont été faites, pour la plus grande partie, au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure. Qu'il me soit permis d'ex-

(1) *Comptes rendus*, t. CXI, p. 183.

primer à mon excellent Maître, M. Joly, toute ma reconnaissance pour le bienveillant accueil que j'ai trouvé auprès de lui, et les conseils éclairés qu'il m'a prodigués au courant de mes travaux.

CHAPITRE I.

APPAREILS D'ÉTUDE.

Mes premières recherches sur les hydrates de gaz ont été effectuées, sauf pour les basses pressions, avec l'élégant appareil imaginé par M. Cailletet. Mais on ne peut ainsi opérer que sur un très faible poids de matière, et dans un tube fixe de petit diamètre. D'autre part, les appareils ordinaires de compression ne pouvaient convenir à mes expériences. L'herméticité n'y est que médiocrement réalisée, et cela à l'aide d'huile et de cuirs gras. Les gaz comprimés dans ces conditions ne sont pas secs, dissolvent des matières grasses et, après avoir été liquéfiés, ils laissent, en s'évaporant, un résidu coloré.

Pour ces raisons, j'ai réalisé les appareils qui vont être maintenant décrits.

COMPRESSION DES GAZ.

La description complète de l'appareil de compression ne pourra être faite qu'après celle des divers accessoires qui s'y rattachent. J'indiquerai d'abord le principe sur lequel repose sa construction.

Imaginons qu'au sommet du tube de verre de l'appareil de M. Cailletet soit soudé un robinet à trois voies; le tube étant installé sur le bloc destiné à le recevoir, on pourra y faire pénétrer par la partie supérieure, au moyen du robinet, un gaz quelconque qui le remplira en refoulant le mercure. Tournant alors convenablement le robinet à trois voies, et faisant fonctionner la pompe hydraulique

comme à l'ordinaire, le mercure s'élèvera dans le tube de verre et chassera devant lui le gaz qui pourra être dirigé dans un récipient quelconque; renouvelant l'opération, on accumulera peu à peu, dans le récipient, une quantité de gaz de plus en plus grande.

Cette disposition est exactement calquée sur celle de la machine pneumatique à mercure : seulement, au lieu de faire monter le mercure en élevant un réservoir, on le refoule au moyen d'une pompe hydraulique.

Sous cette forme, l'appareil serait fort incommode : on ne saurait pas à quel moment le tube de verre est rempli par le gaz à comprimer, puisqu'il est en majeure partie à l'intérieur d'un bloc métallique. Le robinet à trois voies, en verre, ne pourrait être employé au delà de 15 ou 20 atmosphères. Il aurait, en outre, l'inconvénient d'introduire des corps gras dans les appareils, ce que je voulais éviter. J'ai remplacé le robinet en verre par un robinet de distribution tout en métal; le volume du tube de verre a été porté de 60^{cc} à 110^{cc}; la partie visible, pouvant servir de réservoir à gaz comprimé, avait une capacité de 40^{cc}. Un dispositif électrique permettait de savoir à quel moment le tube de verre était plein de gaz. Le remplissage s'effectuait sous une pression de 2^{atm}, 5, au moyen d'un gazomètre à mercure; la masse de gaz soumise à la compression était ainsi la même qu'avec un tube de 275^{cc}, rempli sous la pression ordinaire.

On verra plus loin le détail de ces dispositions.

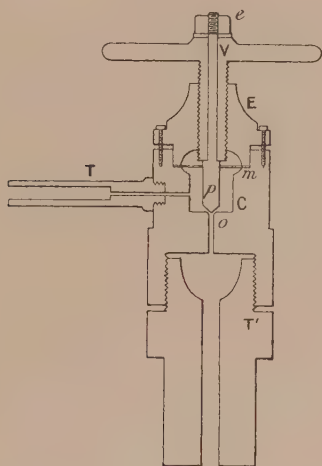
Robinets à pointeau. — Les robinets à pointeau ordinaires sont munis d'une boîte à cuirs gras, ou d'un presse-étoupe, destinés à empêcher les gaz de s'échapper par les filets de la vis obturatrice. Cette boîte constitue une cause de fuites quand on veut établir, sous pression, une communication entre deux récipients; en outre, elle introduit dans les gaz comprimés de l'humidité et des corps gras.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai fait construire des

robinets entièrement métalliques dans lesquels le pointeau fonctionne à l'intérieur d'une chambre entièrement close, à part les tubes de communication. On obtient ainsi l'herméticité même des parois métalliques.

Je décrirai d'abord un robinet simple, pouvant se fixer sur un récipient en verre ou en métal, ou permettant d'établir une communication entre deux appareils (*fig. 1*).

Fig. 1.



Un pointeau p , en nickel, sert à obturer à volonté un orifice o foré dans un bloc de laiton. Ce pointeau ne tourne pas, mais peut seulement se déplacer dans le sens de son axe. Ce mouvement est obtenu au moyen d'une vis V , en bronze, tournant dans un écrou E , et forée suivant son axe de manière à être traversée dans toute sa longueur par le pointeau. En avançant, elle entraîne celui-ci grâce à un épaulement sur lequel elle s'appuie. En reculant, elle ramène avec elle le pointeau au moyen d'un petit écrou e , fixé sur la tige de nickel. La chambre C , dans laquelle se meut la pièce p , est fermée par une plaque de cuivre m , brasée sur le pointeau, et soudée au bloc métallique par

son pourtour; la soudure est consolidée par une bague en laiton, et le tout est maintenu par l'écrou E, fixé par des vis au corps du robinet. Cette plaque métallique a un demi-millimètre d'épaisseur, et sa flexibilité permet au pointeau de se déplacer suffisamment. Latéralement est fixé un ajutage T, dans lequel se soudent les tubes de communication : la soudure est plus hermétique qu'un raccord, et se fait plus facilement que le serrage d'un écrou sur un appareil instable et souvent fragile. A la partie inférieure du robinet est un pas de vis femelle permettant l'adaptation d'un récipient métallique ou d'une pièce de raccord quelconque. Une rondelle de plomb légèrement amalgamé, ou une soudure, assure l'herméticité du joint.

On voit que le fonctionnement de l'appareil repose sur le jeu que permet la plaque de cuivre *m* dont l'épaisseur est de 0^{mm}, 5. Cette plaque étant maintenue à la fois par son centre et sa périphérie, supporte sans peine une pression de 60 atmosphères; au delà, il convient de lui donner une épaisseur un peu plus considérable.

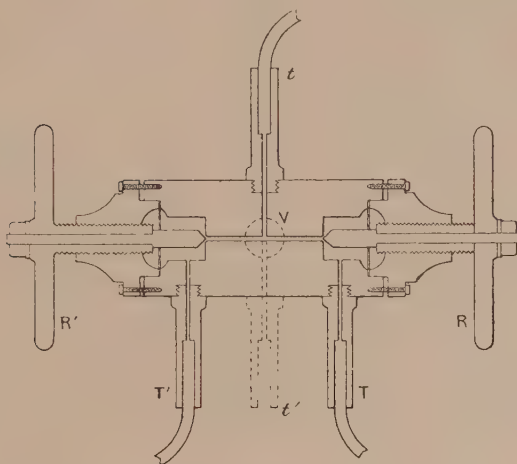
Le robinet à plusieurs voies, dont je parlais plus haut, est construit d'après le même principe et forme bloc de distribution. La *fig. 2* représente sa disposition.

Deux robinets semblables au précédent sont disposés aux deux extrémités d'un prisme massif en laiton, à base carrée, et commandent les deux ajutages T et T'. Un canal étroit les relie l'un à l'autre ainsi qu'à l'ajutage *t*. En V, et perpendiculairement au plan de la figure, est foré un canal, obturé par une vis en nickel, permettant de laisser dégager les gaz par *t'*. Ce tube *t'* est parallèle à T et T', mais situé un peu au-dessus.

Les communications habituellement établies étaient les suivantes : T était relié à un gazomètre à mercure, T' communiquait avec les tubes laboratoires, *t* avec l'appareil de compression. R et R' remplaçaient ainsi les soupapes d'une pompe de compression, et l'espace nuisible

était réduit au volume intérieur des canaux; il pouvait atteindre $0^{\text{cc}},3$ au maximum. Les tubes de communication étaient soudés dans les ajutages T, T', t; les raccords et les cuirs gras étaient ainsi supprimés.

Fig. 2.



Cet appareil, parfaitement hermétique et très propre, permettait de réaliser toutes les combinaisons nécessaires à la manipulation des gaz comprimés.

Tubes laboratoires. Tubes à réactifs absorbants. — Dans toutes mes expériences j'ai employé uniquement des tubes en cristal bien homogène. Des tubes de ce genre, ayant un diamètre intérieur de $2^{\text{mm}},5$, sur 10^{mm} de diamètre extérieur, n'éclatent presque jamais au-dessous de 340^{atm} .

Pour les pressions courantes, inférieures à 80^{atm} , j'ai donné aux tubes à expériences un diamètre intérieur de 8^{mm} à 10^{mm} , avec $2^{\text{mm}},5$ d'épaisseur de parois. Au-dessous de 30^{atm} , le diamètre intérieur peut être porté à 15^{mm} ou 18^{mm} , l'épaisseur des parois restant la même.

Pour relier les tubes laboratoires aux tubes de commu-

nication qui étaient en cuivre, j'ai employé trois procédés différents. Le premier consistait à fixer le tube, avec un peu de glu marine, dans une douille métallique pouvant se visser sur un robinet. Le second se réduisait à mastiquer, également à la glu marine, un petit tube de cuivre dans le tube de cristal convenablement étiré, les deux pièces étant préalablement chauffées avant d'être introduites l'une dans l'autre. Un pareil joint se fait en quelques minutes et résiste à 350^{atm} .

Enfin, pour éviter la présence d'une matière organique, j'ai le plus souvent soudé sur le cristal, avec de l'émail, un tube fin en platine, soudé lui-même aux tubes de cuivre des appareils. J'ai également employé dans le même but une soudure directe, à l'émail, du cuivre sur le cristal, faite par M. Chabaud, et qui a parfaitement résisté à de fortes pressions en restant absolument hermétique.

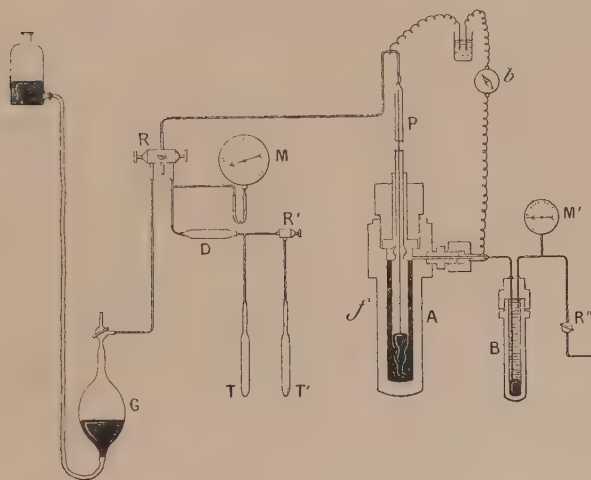
J'ai naturellement donné aux tubes laboratoires des dimensions et des formes appropriées à chaque expérience.

Les tubes à réactifs absorbants tels que potasse, ponce sulfurique, anhydride phosphorique, etc., étaient également en cristal et reliés aux tubes de communication comme les tubes laboratoires. On pouvait les renouveler facilement, et leur emploi m'a paru préférable à celui des tubes en cuivre doré dans lesquels on ne peut surveiller ni l'état de la matière absorbante, ni celui de la dorure protectrice.

Appareil de compression. — La disposition générale de l'appareil est indiquée *fig. 3*. Le gaz à étudier provient d'un gazomètre à mercure G où il est déjà comprimé à 2^{atm} , 5. Il franchit le robinet de distribution R et va remplir le tube P en refoulant le mercure dont l'excès, ne pouvant se loger en A, se rend dans le réservoir auxiliaire B. Grâce à ce dernier, la capacité du tube P peut être portée sans inconvénient à 110^{cc} et de plus le mercure ne peut

jamais être entraîné dans la pompe foulante. Le mercure qui se rend en B reviendra d'ailleurs de lui-même en A, quand on comprimera, en passant de nouveau par le petit tube de fer qui l'a amené. Quand le tube P est plein de gaz, le fil de platine *f* cesse de plonger dans le mercure, ce qui interrompt un faible courant électrique, et la boussole

Fig. 3.



galvanoscopique *b* indique alors qu'il convient d'arrêter l'opération, en fermant le robinet *R''*. On supprime à ce moment toute communication avec le gazomètre, pour l'établir au contraire avec les tubes à expérience tels que *T*. Ouvrant *R''* et faisant manœuvrer la pompe foulante, le mercure s'élève en *P* et le gaz est refoulé dans le tube *T* destiné à le recevoir.

Cette manœuvre est assez rapide et l'on a bientôt comprimé plusieurs litres de gaz. Chaque opération porte en effet, comme on l'a vu, sur 275^{cc} de gaz.

Malgré la présence de l'espace nuisible compris entre le tube *P* et le robinet *R*, la pression peut atteindre facile-

ment une centaine d'atmosphères, c'est-à-dire beaucoup plus qu'il n'est nécessaire pour liquéfier les gaz.

L'appareil comporte en outre un ou plusieurs tubes desséchants tels que D, un manomètre M de grande dimension, et au besoin un second tube laboratoire T' muni d'un robinet R' et destiné à recevoir une réserve de gaz liquéfié.

Dans cet appareil les raccords ordinaires à cuirs gras ne sont employés que pour la canalisation de la pompe foulante à eau.

On voit que le gaz en expérience est ainsi contenu dans un espace entièrement clos et d'une herméticité parfaite; on peut le faire passer d'une partie à l'autre de l'appareil sans y introduire d'air ou de corps étrangers et par suite le même gaz peut être employé sans inconvénient dans une série d'expériences. Le volume assez considérable (40^{cc}) donné à la partie visible du tube P permet de l'utiliser comme réservoir à volume variable, ce qui est commode dans l'étude des phénomènes de dissociation, et le robinet R'' permet d'immobiliser le mercure à la hauteur que l'on désire.

J'ai utilisé ainsi un appareil de compression très répandu et auquel il est facile de restituer au besoin sa forme ordinaire. En même temps la disposition que j'ai adoptée satisfait à des conditions qu'un appareil spécial ne réaliserait qu'en se rapprochant beaucoup de la forme précédente. Il importe en effet que le mercure ne soit pas refoulé dans le tube à compression par un piston ascendant; ce piston devant nécessairement être graissé, laisserait constamment échapper de l'huile qui monterait à la surface du mercure et viendrait souiller le gaz comprimé. L'emploi d'un tube à compression en cristal est avantageux pour des raisons faciles à comprendre. On pourrait critiquer la substitution de robinets aux soupapes automatiques des pompes à compression ordinaires; mais il faut remarquer

que les robinets ferment d'une manière plus sûre que les soupapes, et le temps que fait perdre leur manœuvre est insignifiant; on en perd beaucoup plus à renouveler le contenu du gazomètre à mercure qui se vide en quatre opérations. Aussi ai-je employé souvent deux gazomètres d'un litre chacun, fonctionnant ensemble.

Ayant ainsi réalisé à peu de frais un appareil propre à manier les gaz, pouvant à volonté modifier la disposition et la forme des tubes à expériences, j'étais en mesure d'effectuer tous les essais que comportait l'étude des hydrates sous pression, comme aussi celle des gaz liquéfiés.

MESURE DES PRESSIONS.

Pour mesurer les pressions et les tensions de dissociation, je me suis principalement servi d'un grand manomètre Bourdon divisé en cinquièmes d'atmosphère et allant de 1^{atm} à 80^{atm} . L'engrenage était à double râteau avec contrepoids, de telle sorte qu'il n'y avait aucun temps perdu dans le mouvement de l'aiguille. Les indications de cet instrument n'ont pas varié au courant de mes recherches, et il présentait sur tout autre appareil des avantages incontestables : sa sensibilité était constante à toutes les pressions, et les variations de la température extérieure étaient sur lui sans influence appréciable. En second lieu, il était facile de rendre très faible le volume du manomètre de la manière suivante : le tube élastique en cuivre était rempli d'oléonaphte bouilli dans le vide, et relié à un tube d'acier en U, de faible diamètre, contenant du mercure. Les gaz exerçaient leur pression sur le mercure qui la transmettait à l'huile minérale. Il n'était par suite plus nécessaire de remplir de gaz comprimé le manomètre lui-même, et le volume du tube élastique variant très peu avec la pression, la capacité de l'appareil se trouvait réduite à une fraction de centimètre cube, condition indispensable

à réaliser si l'on veut avoir une sensibilité suffisante; le manomètre était ainsi comparable à un thermomètre ayant à la fois un réservoir volumineux et une faible capacité calorifique.

Un semblable instrument ayant besoin d'être contrôlé, j'ai imaginé l'appareil suivant, destiné à servir d'étalon de comparaison; c'est un manomètre à azote dont l'échelle est très étendue ⁽¹⁾ (*fig. 4*).

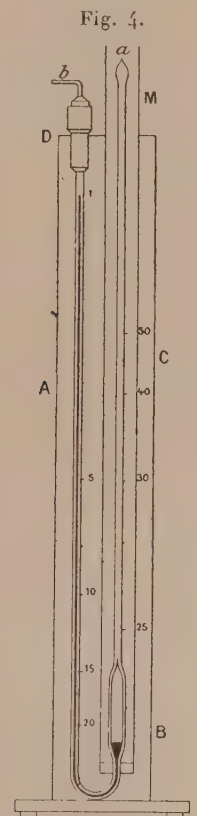
Manomètre à azote. — Un tube en U, en cristal, de 1^m de hauteur environ, et fixé sur une planchette verticale, est formé de deux branches d'égal volume : l'une A est cylindrique et porte une douille en bronze D dans laquelle elle est maintenue par un renflement, et mastiquée à la glu marine; un bouchon fileté *b*, portant un tube de raccord, se visse sur cette douille avec interposition de glu marine dans le filetage.

La seconde branche est constituée par un réservoir B surmonté d'une tige C très étroite, qui se termine par une petite ampoule *a*. Les diamètres des trois parties A, B, C sont respectivement 1^{mm}, 5, 4^{mm}, 5, 0^{mm}, 5. Le volume de C étant représenté par 1, celui de B est 9 et le volume de A est 10, soit la somme des deux autres. A et C portent une division arbitraire gravée sur le cristal; enfin un manchon de verre, destiné à recevoir de l'eau courante, entoure la branche BC.

Pour effectuer le remplissage, on adapte à la douille D un robinet à trois voies qui se relie d'une part à une pompe à mercure, d'autre part à une source d'azote. On fait plusieurs fois le vide dans le manomètre, en laissant rentrer chaque fois de l'azote. Enfin on verse rapidement du mercure dans la douille qu'un vernis intérieur protège contre l'amalgame; le liquide descend aussitôt dans la branche A en refoulant l'azote, et pénètre jusque dans le réservoir B.

(1) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1124.

La hauteur de l'appareil étant en effet supérieure à 76^{cm}, on conçoit sans peine que l'azote soit réduit à un volume un peu inférieur à la moitié de son volume primitif; par suite il ne pourra remplir complètement la branche BC.



On enlève alors avec une pipette l'excès de mercure, de manière à rendre le niveau visible au-dessous de D, puis on met en place le bouchon fileté et l'appareil est prêt.

Ainsi disposé, le manomètre renferme un volume de gaz capable de le remplir en entier sous la pression atmosphé-

rique, c'est-à-dire aussi grand que possible. Quand l'appareil n'est soumis qu'à la pression atmosphérique, l'azote qu'il contient, contrairement à ce qui a lieu dans les manomètres de forme ordinaire, est déjà comprimé, à plus de 2^{atm} , par le mercure de la branche A. On verra plus loin l'utilité de cette disposition.

Exerçons en A une pression croissante : le niveau du mercure descend, et l'on peut à chaque instant repérer sa position au moyen des divisions que porte le tube de cristal. Vers 20^{atm} , le mercure, qui s'est élevé peu à peu dans le réservoir B, remplit complètement ce dernier et pénètre dans la tige C; la capacité de celle-ci est, en effet, égale à $\frac{4}{20}$ du volume total ABC, c'est-à-dire du volume qu'occupait l'azote sous la pression atmosphérique. A partir de ce moment, les lectures devront être faites sur la branche C, dans laquelle les variations de niveau du mercure sont neuf fois plus considérables qu'en A. Cette partie de l'appareil constitue un véritable manomètre ne donnant d'indications qu'à partir de 20^{atm} , et l'on connaît les avantages que cette disposition présente pour la mesure des hautes pressions.

Ainsi, de 1^{atm} à 20^{atm} , les lectures se feront sur la branche A; au delà de 20^{atm} , elles se feront sur C.

Revenons à ce qui se passe au-dessous de 20^{atm} : grâce à la pression initiale que possède l'azote, la sensibilité de l'appareil décroît moins rapidement, quand la pression augmente, que dans un manomètre à air comprimé ordinaire. Le Tableau suivant permet de faire la comparaison entre les deux appareils :

		Longueurs correspondantes.	
Variations de pression.		Manomètre ordinaire.	Manomètre à pression initiale.
		cm	cm
De 1 ^{atm}	à 2 ^{atm}	33,7	24
2	à 3.....	19,5	17
3	à 4.....	11,0	11
4	à 5.....	6,7	8
5	à 10.....	12,6	18,5
10	à 20.....	5,5	10,5
1	à 20.....	89,0	89,0

La sensibilité moyenne, de 10^{atm} à 20^{atm}, est presque deux fois plus grande dans le second appareil que dans le premier. A 20^{atm}, elle est sensiblement double et la vingtième division a une longueur de 5^{mm} à 6^{mm}.

Comme je l'ai dit plus haut, à partir de 20^{atm}, les lectures se font sur la tige C dans laquelle les mouvements du mercure sont plus étendus que dans la branche A. La sensibilité reprend alors une valeur plus considérable; la trentième atmosphère correspond à une longueur de 23^{mm} environ, la cinquantième à une longueur de 8^{mm}.

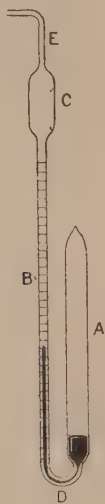
L'ampoule ménagée au sommet de C est destinée à augmenter un peu la sensibilité de l'appareil; tout se passe comme si la tige C était prolongée de 15^{cm} à 20^{cm}. Les indications de l'appareil sont ainsi supprimées au delà de 100^{atm}; mais, au-dessous de cette pression, les divisions ont une longueur sensiblement plus grande que si l'ampoule n'existait pas : la centième atmosphère est représentée par une longueur de 2^{mm},5 environ, au lieu de 2^{mm}.

Cet instrument est d'une construction assez simple; sa graduation commence à la pression ordinaire et néanmoins son échelle est très étendue. Enfin sa disposition en fait à peu près l'équivalent de deux manomètres distincts, l'un ayant 2^m de hauteur et allant de 1^{atm} à 20^{atm}, l'autre fonctionnant seulement à partir de 20^{atm}.

La graduation de l'appareil peut se faire soit par le calcul, ce qui a l'inconvénient d'exiger un jaugeage rigoureux des diverses parties du tube en U, soit par comparaison avec un manomètre à air libre; j'indiquerai plus loin une méthode de graduation qui équivaut à cette comparaison. Il est auparavant nécessaire de décrire l'appareil suivant :

Manomètre métastatique ⁽¹⁾. — J'ai donné ce nom à un petit appareil destiné à mesurer de très faibles variations d'une pression donnée quelconque (*fig. 5*).

Fig. 5.



Un réservoir A, en cristal, est soudé à un tube recourbé B, gradué, dont la partie supérieure porte une chambre C surmontée d'un tube E dans lequel se fixent les tubes de communication. La courbure D doit être capillaire.

Après avoir introduit un peu de mercure dans l'appareil, on le met en rapport avec un récipient de gaz comprimé.

(¹) *Comptes rendus*, t.CXVI, p. 1187.

Le mercure est refoulé dans le réservoir A qui se remplit alors de gaz sous la pression du récipient. Puis, soit par une variation de température, soit par une légère diminution de pression, on laisse le mercure revenir dans la tige graduée, comme l'indique la figure, et l'appareil est prêt à fonctionner.

Si une variation de pression vient à se produire maintenant, il en résultera une variation correspondante de volume pour le gaz du réservoir A, et par suite un mouvement du mercure d'autant plus appréciable que la tige B sera plus fine et le réservoir A plus volumineux. L'appareil est comparable à un manomètre à air comprimé que l'on aurait rempli dans l'espace même où l'on veut étudier les variations de la pression, et que l'on ferait fonctionner au voisinage de la pression de remplissage, c'est-à-dire dans les conditions de sensibilité maxima. C'est un manomètre à volume constant et à masse variable, établi suivant le principe adopté par Regnault dans ses expériences sur la loi de Mariotte.

Supposons, pour fixer les idées, que le volume de A étant 5^{cc}, celui d'une division de B soit 1^{mmc}; le rapport de ces volumes étant 5000, la variation de pression qui provoquera une dénivellation d'une division sera $\frac{1}{5000}$ de la pression totale, soit $\frac{1}{400}$ d'atmosphère à 50^{atm}. Ce coefficient 5000 peut d'ailleurs être doublé.

La chambre C est destinée à empêcher le mercure de s'échapper de l'appareil quand on revient à la pression ordinaire. On peut ainsi faire sortir ou rentrer du gaz à volonté, passer sans difficulté d'une pression à une autre, et le remplissage s'effectue automatiquement à la pression dont on veut connaître les variations.

La pression elle-même doit être mesurée par un manomètre ordinaire, et l'on connaîtra alors avec la même approximation cette pression et ses variations. Il peut sembler illusoire de mesurer, à $\frac{1}{400}$ d'atmosphère près, les

variations d'une pression qui n'est évaluée, par exemple, qu'à $\frac{1}{4}$ d'atmosphère près. C'est cependant ce qu'il faudrait faire pour étudier la dilatation à volume constant d'un gaz comprimé, ou sa solubilité.

Ce manomètre peut être employé de deux manières : soit par réduction au zéro, et dans ce cas une graduation arbitraire suffit; soit pour mesurer une variation de pression : l'appareil doit alors être jaugé exactement. Plus simplement on déterminera empiriquement le coefficient caractéristique de l'instrument en le comparant, à des pressions peu élevées, avec un manomètre à air libre et produisant de faibles variations de pression.

Dans tous les cas, il convient de maintenir le réservoir A à une température invariable.

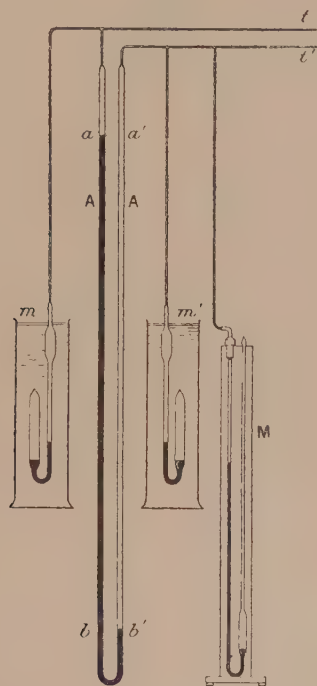
GRADUATION DES MANOMÈTRES.

Je me suis préoccupé de trouver une méthode permettant de graduer les manomètres d'une manière rationnelle, c'est-à-dire sans recourir à des résultats relatifs à la compressibilité des gaz, résultats dont l'application est toujours délicate. Il fallait également pouvoir se passer d'un manomètre à air libre et utiliser simplement les ressources ordinaires d'un laboratoire. Les manomètres métastatiques m'ont permis de résoudre la difficulté et d'obtenir des résultats suffisamment précis.

Voici la disposition que j'ai adoptée : M (*fig. 6*) est un manomètre quelconque qu'il s'agit de graduer; A est un tube de verre résistant, en U, de 4^{mm} de diamètre intérieur et contenant du mercure qui le remplit à moitié; *m* et *m'* sont deux manomètres métastatiques, plongés dans des vases pleins d'eau afin que leur température reste constante pendant chaque mesure; en *t* et *t'* sont des tubes de communication munis de robinets. Le tube A devra avoir la plus grande hauteur possible, au moins 2^m. Les

choses étant ainsi disposées, et le tube t étant ouvert à l'air libre, on refoule de l'air comprimé en t' de manière à produire en A des différences de niveau valant, réduites à 0° , $0^{\text{m}}, 76$, $1^{\text{m}}, 52$. Soit ab' la position du mercure pour

Fig. 6.



cette dernière différence. En même temps, on marque sur M 2^{atm} et 3^{atm} . A ce moment commence le rôle de m' qui permet de maintenir constante la pression en M, pendant que d'autre part on refoule du gaz par le tube t , de manière à ramener le mercure de la position ab' à la position $a'b$ dans le tube A, la hauteur $a'b$ étant égale à ab' .

La pression en m est alors égale à celle de m' augmentée de la différence mesurée par $a'b$ soit deux atmosphères;

elle est donc de 5^{atm} . On maintient cette pression aussi constante que possible au moyen de m , et refoulant de l'air comprimé par t' , on ramène progressivement le mercure de A à la position ab' . La pression en M et m' était tout d'abord de 3^{atm} , soit de 2^{atm} inférieure à celle de m ; elle lui est maintenant supérieure de la même quantité et, par suite, est de 7^{atm} . Si l'on a eu soin d'arrêter l'opération toutes les fois que la différence des niveaux du mercure a varié de 76^{cm} (valeur réduite à 0°) on a pu inscrire en M successivement 4^{atm} , 5^{atm} , 6^{atm} , 7^{atm} .

A ce moment, on se retrouve dans les mêmes conditions que précédemment, quand la pression était de 1^{atm} en m et de 3^{atm} en Mm' ; la différence est la même, et les mêmes opérations peuvent être répétées, permettant d'inscrire cette fois en M 8^{atm} , 9^{atm} , 10^{atm} , 11^{atm} .

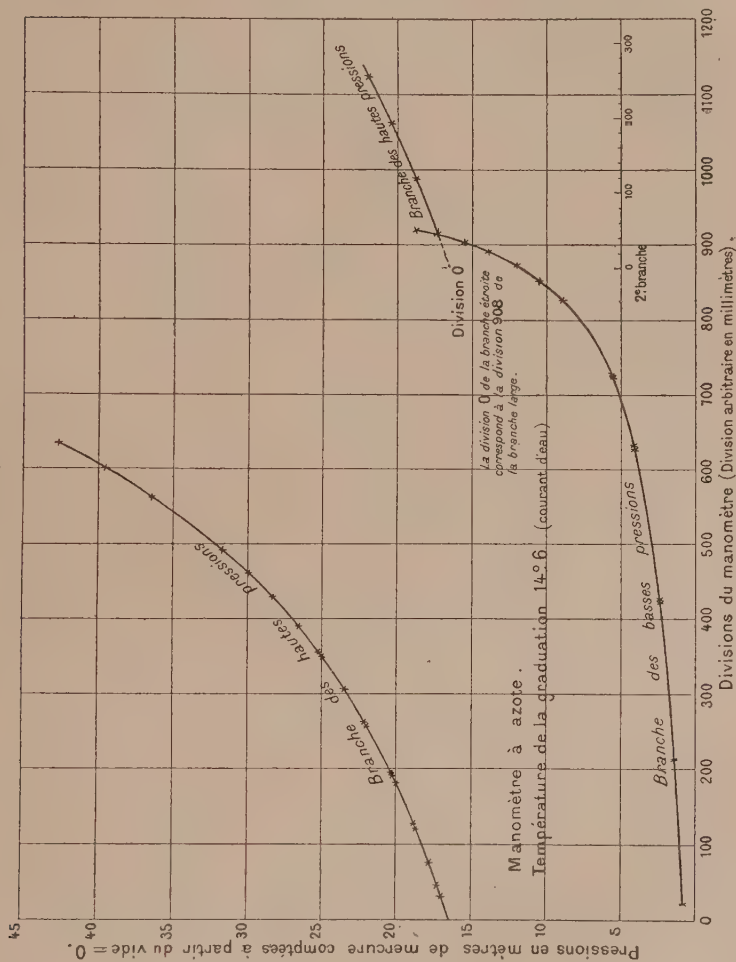
Par séries successives de 4^{atm} , on arrivera ainsi à graduer le manomètre M jusqu'à des pressions très élevées. Il est à remarquer que cette méthode de graduation de proche en proche est susceptible d'atteindre un haut degré de précision. En effet, les erreurs commises par l'emploi des appareils m et m' dans le maintien de la constance des pressions n'ont d'influence que quand on passe d'une série à la suivante. Or il suffit de 12 séries de 4^{atm} pour atteindre 50^{atm} ; en supposant toutes ces erreurs de même sens, on aurait en tout 12 erreurs qui sont proportionnelles à la pression et dont la plus forte n'atteint pas $\frac{1}{100}$ d'atmosphère. L'erreur totale aura donc pour limite supérieure $\frac{12}{100}$ d'atmosphère.

Mais, même en supposant que l'on atteigne cette valeur extrême, la graduation de M sera exacte, à 50^{atm} , à 0^{atm} , 12 près. Bien peu de manomètres peuvent offrir une semblable exactitude que leur sensibilité ne comporte d'ailleurs généralement pas.

Dans la pratique, on ne devra pas s'attacher, bien entendu, à établir en A des différences de niveau valant

exactement, à 0° , $0^{\text{m}},76$, $1^{\text{m}},52$. Ce serait à la fois pénible et inutile. Il sera bien préférable de produire des varia-

Fig. 7.



tions de niveau suffisamment grandes et de les noter chaque fois avec soin. On les réduira ensuite à 0° et on construira ainsi une Table de laquelle il sera aisé de dé-

duire, si on le veut, la position que doivent occuper les divisions de M.

On voit sans peine que cette méthode ne pourrait être suffisamment exacte si l'on remplaçait les manomètres métastatiques m et m' par des manomètres ordinaires, auxquels on ne peut demander une précision supérieure à $\frac{1}{20}$ d'atmosphère dès que la pression devient un peu forte.

La comparaison avec une colonne à mercure est ainsi réalisée sans appareils de grande dimension, et l'opération ne présente pas de difficulté sérieuse. L'exactitude à laquelle on peut prétendre ne paraît pas devoir être inférieure à celle que l'on obtiendrait par l'emploi d'un manomètre à air libre. Avec ce dernier appareil, il est en effet difficile de connaître exactement la température des diverses parties de la colonne de mercure; cela est au contraire aisé dans la disposition que j'ai adoptée, puisque tout l'appareil est contenu dans un local fermé et peut au besoin être immergé dans l'eau courante. Quant à la compressibilité du mercure, il est facile d'en tenir compte, aussi bien qu'avec le manomètre à air libre.

C'est par cette méthode que la graduation du manomètre à azote a été établie. La courbe de graduation est représentée sur la *fig.* 7.

La description des appareils de recherche étant maintenant terminée, je vais aborder dans le Chapitre suivant l'étude des hydrates de gaz.

CHAPITRE II.

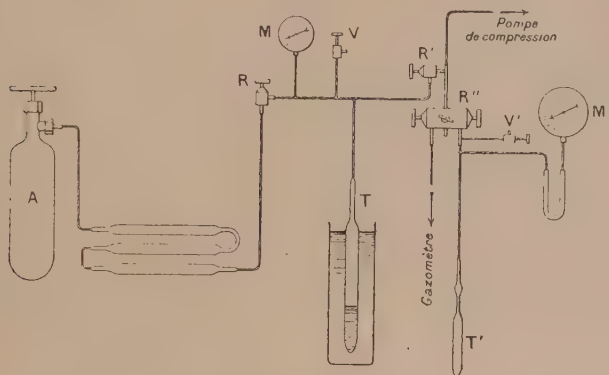
PROTOXYDE D'AZOTE.

Préparation du protoxyde d'azote pur. — Pour obtenir du protoxyde d'azote très pur, il m'a suffi de purifier le protoxyde liquide commercial. Préparé par l'azotate d'ammoniaque et destiné à des usages médicaux, il ne

contient comme impuretés que de l'azote provenant de la préparation, de l'air et de l'humidité.

La purification se fait en rectifiant le protoxyde d'azote liquide, et l'appareil destiné à cette opération est très simple. Sa disposition varie naturellement suivant les expériences que l'on a en vue, mais se rapproche le plus souvent de celle que je vais décrire.

Fig. 8.



Au sortir du récipient A (*fig. 8*), le protoxyde d'azote traverse des tubes en cristal, de 12^{mm} de diamètre intérieur, contenant de la potasse, de la ponce sulfurique, de la potasse fondue, puis il franchit un robinet R semblable à ceux que j'ai décrits et, à partir de ce point, l'appareil est rigoureusement hermétique, ce qui facilite beaucoup l'opération. En R' est un second robinet permettant d'établir la communication avec l'appareil de compression et les tubes à expérience, en V est une vis qui obture un tube de dégagement destiné à laisser au besoin le gaz s'échapper dans l'atmosphère.

R étant ouvert, R' et V étant fermés, le gaz s'accumule dans le tube en cristal T, refroidi à -20° , et il se liquéfie sous l'influence de sa propre pression. Les premières por-

tions, destinées à purger l'appareil, sont rejetées. Il suffit pour cela de fermer R et d'ouvrir V pendant quelques instants. On laisse ensuite la distillation s'effectuer pendant un certain temps de A en T : la pression, sous laquelle la condensation se produit, augmente peu à peu, ce qui indique que l'azote et l'air s'accumulent dans l'atmosphère qui surmonte le liquide condensé. Il convient de chasser de temps en temps ce mélange gazeux en desserrant la vis V et de laisser chaque fois le protoxyde liquéfié bouillir pendant un instant, après quoi l'on continue l'opération. Quand le tube T est presque rempli de liquide, on arrête la distillation et l'on ouvre le tube de dégagement : le contenu du tube T entre en ébullition ; l'azote et l'air, qui sont simplement dissous par le protoxyde liquéfié, sont entraînés peu à peu, surtout si l'on a soin que l'ébullition ait lieu à partir de l'extrémité inférieure du tube T.

L'expérience montre qu'il suffit de perdre ainsi un peu plus du tiers de la quantité totale du liquide obtenu pour que ce qui reste soit suffisamment pur.

On peut recommencer l'opération précédente et distiller à nouveau, dans un second tube T', le liquide déjà très pur que l'on vient de préparer.

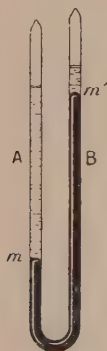
L'expérience montre que cette deuxième opération est inutile si l'on se propose uniquement d'avoir une source de gaz pur. Il n'y a lieu de l'effectuer que si le produit distillé est dirigé directement dans le tube définitif où l'on doit étudier ses propriétés. Ce tube devra être soigneusement lavé avec du gaz liquéfié avant d'être rempli et le liquide distillé sera, comme la première fois, soumis à une longue ébullition.

Il est souvent utile de pouvoir sceller au chalumeau les tubes remplis de gaz liquéfié pur. Pour que la fermeture puisse se faire malgré la pression qui règne dans le tube, celui-ci présente à l'entrée un étranglement extrêmement

capillaire (moins de $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre) qu'un fragment de cire d'un demi à un quart de milligramme, fondu au moment voulu, peut venir obturer. Cette fermeture provisoire très hermétique permet d'abaisser la pression dans la canalisation et de sceller le tube au chalumeau.

L'examen des propriétés physiques du protoxyde d'azote rectifié par le procédé que je viens de décrire permet de constater qu'on est en présence d'un produit très pur : la force élastique maxima est indépendante du volume offert à la vapeur, et une élévation de pression de quelques centimètres de mercure provoque la liquéfaction totale sans résidu ; le phénomène n'est pas rapide, il est vrai, et cela se conçoit aisément ; mais si, au moment où il ne reste plus qu'une très petite bulle de vapeur, on promène celle-ci dans la masse liquide, sa disparition n'est pas pour cela sensiblement accélérée, comme cela aurait lieu si cette bulle était formée par un gaz étranger, dont la dissolution serait évidemment favorisée par l'agitation.

Fig. 9.



L'expérience se fait facilement dans un tube en U contenant du mercure et une certaine quantité de protoxyde d'azote liquéfié réparti dans les deux branches. Les pressions en A et B (fig. 9) sont égales toutes deux à la ten-

sion maxima du protoxyde liquide et le mercure tend par suite à se mettre au même niveau dans les deux branches, résultat qui s'obtient en effet. Mais si les choses sont disposées comme l'indique la figure, on voit que, même s'il n'y avait plus de vapeur en A, la dénivellation mm' subsisterait encore. Sous l'influence de l'excès de pression qui en résulte pour la branche A, la liquéfaction totale y a lieu invariablement.

Une fois le liquide condensé totalement en A, si on le chauffe légèrement avec la main, on le voit se dilater notablement sous pression constante sans bouillir, présentant ainsi le phénomène du retard à l'ébullition.

Ces expériences ne réussissent bien que dans des tubes parfaitement lavés et le mercure doit être bouilli dans le vide avant l'introduction du gaz liquéfié.

Le seul fait qu'il est nécessaire de prendre de semblables précautions montre qu'il serait illusoire de chercher à constater par une analyse la pureté du gaz ainsi préparé.

J'indiquerai plus loin un deuxième procédé de préparation du protoxyde d'azote pur, fondé sur les propriétés de l'hydrate de ce gaz. Suivant les circonstances j'ai employé l'une ou l'autre méthode.

J'ai mesuré les forces élastiques maxima du protoxyde d'azote pur et obtenu les résultats suivants :

Températures.	Pressions (0 = vide).
0.....	^{atm} 30,75
+ 5.....	34, 8
+ 8.....	37, 4
+12.....	41, 2
+16.....	45, 3
+20.....	49, 4

Ces pressions sont sensiblement inférieures à celles indiquées par Faraday et Regnault.

FORMATION DE L'HYDRATE DE PROTOXYDE D'AZOTE.

En 1888, j'ai obtenu pour la première fois l'hydrate de protoxyde d'azote en comprimant le gaz en présence de l'eau et produisant une détente brusque suivie d'une nouvelle compression ; l'expérience réussit jusque vers $+ 8^{\circ}$ ou $+ 10^{\circ}$. J'ai également obtenu l'hydrate par simple compression, mais en ayant soin de refroidir momentanément une partie du tube à quelques degrés au-dessous de 0° .

En reprenant l'étude de cet hydrate, je suis arrivé à établir que sa formation est absolument comparable à la solidification d'un liquide surfondu ou à la cristallisation d'une dissolution sursaturée. Cela résulte des expériences suivantes :

Dans un tube parfaitement lavé, contenant du mercure pur qui servira d'agitateur, et de l'eau distillée bouillie dans le vide, on peut liquéfier le protoxyde d'azote au contact de l'eau et agiter fortement, soit au-dessus de 0° , soit même au-dessous et jusqu'à $- 10^{\circ}$, sans provoquer aucune cristallisation, sous la seule condition que la surfusion de l'eau ne cesse pas. La pression exercée par le gaz liquéfié est cependant, jusqu'à $+ 10^{\circ}$, bien supérieure à celle qui serait nécessaire pour obtenir l'hydrate. Cet état instable peut cesser parfois, surtout au-dessous de 0° , par une agitation suffisante.

Il convient, dans cette expérience, d'éviter que le gaz n'apporte avec lui des poussières solides provenant des tubes de communication (oxydure de cuivre) ; on écarte cette cause d'insuccès en faisant traverser au gaz un tampon de papier à filtre placé, à l'entrée du tube-laboratoire, dans une petite ampoule.

Si l'on introduit dans le tube des corps solides, du platine, par exemple, qui ne raye pas le cristal, on constate que l'agitation, rendue ainsi plus énergique, provoque

toujours la formation de l'hydrate si la pression est suffisante et la température peu élevée, mais sans qu'il soit nécessaire de descendre au-dessous de 0° ni de liquéfier le protoxyde. Le même résultat s'obtient encore si les tubes renferment des poussières solides, ou si le mercure contient un peu d'oxyde qui trouble l'eau en contact avec lui; la compression seule peut alors suffire quelquefois sans qu'il soit utile d'agiter.

Or on sait que la surfusion de l'eau, par exemple, ne se produit facilement que dans des tubes très propres, avec de l'eau bien pure, et qu'elle peut cesser par une forte agitation, surtout en présence de corps solides. Les deux phénomènes sont donc, sur ce point, tout à fait comparables.

Enfin, et c'est là un point essentiel, la formation de l'hydrate, sous une pression et à une température convenables, est toujours déterminée par l'introduction d'un cristal d'hydrate déjà formé; sous ce rapport il y a encore analogie complète entre la formation de l'hydrate et la solidification d'un liquide surfondu, ou la cristallisation d'une dissolution sursaturée. L'expérience se fait de la manière suivante :

Dans un tube AB (*fig. 10*), on introduit de l'eau et du mercure; on y comprime ensuite du protoxyde d'azote dont on fait passer quelques bulles, avec de l'eau, dans la partie B, en inclinant le tube, et l'on prépare, dans cette partie B, un peu d'hydrate. Si l'eau qui mouille le verre dans la courbure C n'a pas été saturée de gaz, la cristallisation ne se propage pas de B en A.

Maintenant alors tout le tube à 0° , par exemple, on peut liquéfier du gaz dans la partie A et même agiter sans obtenir d'hydrate. Mais si l'on incline alors le tube de manière à ramener en A quelques gouttes du liquide chargé de cristaux qui se trouve en B, aussitôt on voit se produire une abondante cristallisation.

La présence de fragments de glace paraît être particulièrement favorable à la production de l'hydrate. Dans ce phénomène, la glace peut jouer deux rôles distincts. Si elle est au-dessous de 0° , ce qui est le cas le plus fréquent, elle agit en provoquant, à son contact, la congélation de l'eau, et cette congélation s'accompagne toujours de la formation d'hydrate si la pression est suffisante. Si la

Fig. 10.



glace est à 0° , elle se comporte comme un corps solide quelconque : pour m'en assurer, j'ai fait congeler l'eau du tube-laboratoire avant d'y introduire du gaz, puis l'ayant laissé fondre en partie, j'ai maintenu ensuite le tube pendant longtemps à 0° . En y introduisant alors du gaz comprimé, j'ai constaté que la combinaison n'avait lieu que si l'on agitait suffisamment le tube, la glace se comportant alors comme le platine dans une expérience décrite plus haut.

J'ai dit que la congélation de l'eau en présence de protoxyde d'azote comprimé était toujours accompagnée de la production d'hydrate. L'inverse n'a pas lieu, et la pré-

sence de cristaux de ce dernier ne fait pas cesser la surfusion de l'eau.

L'hydrate de protoxyde d'azote s'obtient souvent beaucoup plus facilement dans un tube où il s'en est récemment formé que dans un tube neuf : un fait semblable a été fréquemment observé avec d'autres hydrates. Mais il n'en est plus de même si l'on a soin de prendre des tubes parfaitement lavés, de l'eau très pure, du mercure exempt d'oxyde, et si, en outre, on filtre le gaz avant de le laisser pénétrer dans le tube.

L'expérience suivante paraît concluante à cet égard : une certaine quantité d'hydrate de protoxyde d'azote a été préparée dans un tube bien lavé, puis détruite sous pression par une élévation de température juste suffisante. Le tube a été aussitôt refroidi à 0° , et il a été impossible d'obtenir de cristaux par agitation avec du mercure. Il en a été encore de même jusqu'à -5° . Ainsi, après avoir été formé une première fois dans l'appareil, l'hydrate détruit n'a pu se reformer au-dessus de -5° ; les conditions étant celles dans lesquelles l'eau peut rester surfondue.

Si, après une première expérience, l'hydrate se forme très facilement, par simple compression, par exemple, cela doit vraisemblablement provenir de ce que des poussières solides détachées des parois du vase ou amenées par le gaz se sont introduites dans l'eau au courant d'une première expérience. Dans ces conditions, l'eau ne pourrait pas facilement rester liquide au-dessous de 0° , et se solidifierait; de même l'hydrate cristallise si la pression est suffisante.

C'est sans doute pour des raisons analogues qu'il est possible de préparer les hydrates à faibles tensions en faisant barboter dans l'eau refroidie un courant de gaz. L'agitation produite ainsi aide d'ailleurs à la formation de l'hydrate. J'ai pu constater qu'avec des tubes très propres et du gaz bien lavé, il n'en était plus de même.

Le protoxyde d'azote ne se combine pas avec la glace : le gaz, comprimé à 16^{atm} , a été laissé, pendant plusieurs heures, en présence de glace poreuse maintenue au-dessous de 0° ; aucune diminution de pression appréciable ne s'est produite dans l'appareil au bout de ce temps. Cependant cette pression de 16^{atm} est bien supérieure à celle qui suffit, à 0° , pour obtenir l'hydrate.

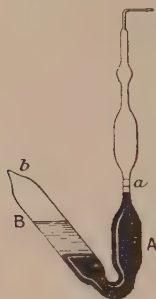
En se transformant en hydrate, l'eau absorbe une quantité de protoxyde d'azote bien supérieure à celle qui suffirait à la saturer sous la pression nécessaire à la formation du composé, soit à 0° , soit au-dessus de 0° . Ainsi à 0° , par exemple, l'eau saturée de gaz sous une pression de 20^{atm} , c'est-à-dire double de celle qui suffit pour que l'hydrate se forme, ne contient encore que le dixième environ du poids de gaz qui correspond à la combinaison complète, comme on le verra plus loin. L'eau saturée de gaz dans ces conditions ne se transformera donc en hydrate qu'en absorbant une nouvelle quantité de protoxyde d'azote, très supérieure à celle qui suffisait pour la saturer.

L'hydrate de protoxyde d'azote ne fond pas : quand on élève sa température sous pression constante, les cristaux se détruisent, et, si la pression est inférieure à la force élastique maxima du gaz à la température de l'expérience, le gaz combiné se dégage, sauf la quantité qui doit en rester en dissolution dans l'eau sous la pression et à la température de l'expérience. Ce fait est facile à mettre en évidence.

Un tube-laboratoire ayant la forme indiquée par la *fig. 11* porte en *a* quelques traits de repère. On y introduit une certaine quantité de mercure, et, dans la partie B seulement, un peu d'eau que l'on fait pénétrer par la pointe *b* avant de fermer cette dernière. On a soin, bien entendu, de ne pas laisser d'air dans la branche B; reliant alors l'appareil à la pompe de compression, on y

amène du protoxyde d'azote : les premières portions servent à purger le tube et sont rejetées ; on établit enfin une pression suffisante et l'on fait passer de A en B quelques bulles de gaz en inclinant le tube. Refroidissant alors, soit à 0°, soit à la température que l'on a choisie, on agite l'eau en présence du gaz afin de la saturer, et, en ajoutant au besoin quelques bulles de protoxyde d'azote, on amène le mercure de A à affleurer à l'un des traits *a*. On

Fig. 11.



note la pression, qui devra être, à partir de ce moment, maintenue constante, puis, par un refroidissement local, on provoque en B la formation d'hydrate, en même temps qu'on agite pour renouveler les surfaces. Une absorption notable a lieu et le niveau du mercure descend depuis *a* jusque vers le milieu de A. On élève alors momentanément la température de manière à faire disparaître complètement les cristaux ; le niveau du mercure remonte en A, et si l'on agite pour que l'eau ne reste pas sursaturée de gaz, l'affleurement se rétablit exactement en *a*. Il n'y a donc pas eu fusion, mais bien destruction réelle de l'hydrate.

Si l'on essaye de faire fondre l'hydrate sous une pression supérieure à la force élastique maxima du protoxyde d'azote, la disparition des cristaux n'est plus accompa-

gnée d'un dégagement gazeux, mais on voit alors apparaître au-dessus de l'eau une couche d'un liquide que l'on reconnaît être du protoxyde d'azote liquéfié. Les cristaux ont donc été réellement décomposés.

Densité de l'hydrate de protoxyde d'azote.

Pour pouvoir déterminer la densité des cristaux, toujours très petits, d'hydrate de protoxyde d'azote, je les ai formés au sein d'un mélange d'aniline et de bromonaphtaline, saturé de gaz à 20^{atm}, et émulsionné avec quelques gouttes d'eau. L'émulsion s'éclaircit brusquement au moment où l'on forme l'hydrate par refroidissement local, et l'on observe alors des effets d'irisation dus à la grande différence de pouvoir dispersif des cristaux et du mélange qui les entoure. Pour un mélange convenable, les cristaux restent en suspension dans le liquide. Ils ont d'ailleurs la même forme que s'ils se produisaient dans l'eau seule.

La densité du liquide, dans lequel les cristaux restaient en suspension, était donnée par un petit aréomètre enfermé dans le tube-laboratoire et maintenu éloigné des parois par un anneau en fil de platine entièrement plongé dans le liquide (afin d'éviter les adhérences capillaires).

En procédant ainsi, la densité était mesurée dans les conditions même où le liquide était employé, c'est-à-dire saturé de gaz à 20^{atm}.

La densité de l'hydrate de protoxyde d'azote ainsi déterminée a été trouvée égale à 1,15 à 0°.

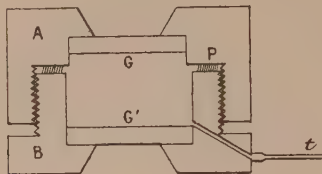
Forme des cristaux d'hydrate de protoxyde d'azote.

Les cristaux d'hydrate de protoxyde d'azote, formés dans une dissolution aqueuse de ce gaz, sont, en général, constitués par des aiguilles maclées, dirigées suivant les

arêtes d'un trièdre trirectangle et se coupant en leurs milieux. Parfois des aiguilles secondaires s'implantent à angle droit sur les premières. L'aspect est identique à celui des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque prenant naissance au sein d'une dissolution de ce sel.

L'appareil suivant se prête mieux que les tubes à l'examen des cristaux formés au contact d'une paroi solide (*fig. 12*).

Fig. 12.



Deux pièces massives, en bronze, A et B, se vissent l'une sur l'autre avec interposition de plomb en P. Chacune de ces pièces porte une ouverture circulaire évasée fermée par une glace G ou G', collée à l'intérieur avec de la glu marine. Un petit tube *t* permet d'établir la communication avec les appareils de compression. Cette cellule micrographique est parfaitement étanche ; la pression intérieure a pour effet d'appliquer fortement les glaces contre leurs sièges, et la mince couche de glu marine qui les sépare du bronze ne laisse passer aucune trace de gaz.

On dépose quelques gouttes d'eau sur la face interne d'une des glaces, après l'avoir lavée avec soin ; on ferme l'appareil, on introduit le protoxyde d'azote comprimé, et l'on produit l'hydrate par refroidissement. La cellule étant alors posée sur la platine du microscope pétrographique, on observe commodément les cristaux, et aucune lumière autre que celle qui provient du système éclaireur ne peut pénétrer dans l'appareil.

L'aspect des cristaux observés dans ces conditions a été

fréquemment celui d'une pyramide à base carrée vue par son sommet. Cette apparence était sans doute due à la présence de trémies analogues à celles du chlorure de sodium.

L'action sur la lumière polarisée s'est toujours montrée nulle, même avec l'emploi d'un quartz teinte sensible.

Les cristaux d'hydrate de protoxyde d'azote peuvent donc être considérés comme appartenant au système régulier.

DISSOCIATION DE L'HYDRATE DE PROTOXYDE D'AZOTE.

J'ai d'abord vérifié le fait, déjà connu pour les composés du même genre, qu'il existe à chaque température une tension de dissociation bien caractérisée, indépendante du volume offert au gaz. En opérant sur plusieurs grammes de matière, la vérification est facile à faire. Le tube-laboratoire renfermant l'hydrate est pour cela relié d'une part à un manomètre, d'autre part à la pompe de compression qui constitue, comme je l'ai dit, un réservoir à volume variable. C'est la disposition figurée à propos de la description des appareils d'étude, et aussi à propos de la préparation du gaz pur.

Dans l'une des expériences, la température étant maintenue à 0°, une certaine quantité d'hydrate a été préparée, sous une pression de 20^{atm}, dans un tube de 15^{mm} de diamètre intérieur contenant 5^{gr} d'eau et du mercure destiné à servir d'agitateur. La moitié environ de l'eau étant entrée en combinaison avec le gaz, la pression a été abaissée à 5^{atm}. L'hydrate formé s'est alors partiellement décomposé et le manomètre est remonté lentement à 9^{atm}, 7. Un nouvel abaissement de pression, à 8^{atm}, a donné encore le même résultat. Une certaine quantité de gaz a été alors refoulée dans le tube-laboratoire, de ma-

nière à ramener le manomètre à 11^{atm} ; de nouveaux cristaux d'hydrate se sont formés sur les parois mouillées du tube ; en même temps, le manomètre accusait une diminution de pression ; agitant le contenu du tube, pour renouveler les surfaces, l'aiguille du manomètre est revenue peu à peu à $9^{\text{atm}},7$ et s'est arrêtée à ce moment.

L'hydrate de protoxyde d'azote possède donc à 0° une tension de dissociation de $9^{\text{atm}},7$.

Cette expérience a été répétée plusieurs fois à 0° , dans des conditions variées ; le résultat a toujours été identique. Elle a été faite également à diverses températures comprises entre 0° et $+11^{\circ}$. Cela m'a permis de constater qu'il existait bien, pour chaque température, une tension de dissociation caractéristique, et de déterminer cette tension. Les résultats ont été contrôlés et complétés par la méthode suivante, à la fois plus rapide et plus précise :

L'hydrate est formé en couche mince sur les parois simplement mouillées d'un tube de cristal. La température étant maintenue constante au moyen d'un bain d'eau, on note la pression sous laquelle la couche d'hydrate disparaît, et celle sous laquelle elle se reforme. La tension cherchée est évidemment comprise entre ces deux pressions, dont l'intervalle peut être resserré, par une nouvelle expérience, jusqu'à $\frac{4}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ d'atmosphère. Il est, en effet, facile d'observer l'apparition ou la disparition de la couche cristalline blanche formée par l'hydrate. La moyenne des deux pressions trouvées ainsi donne une valeur très approchée de la tension de dissociation à la température de l'expérience.

Il convient de laisser au fond du tube un peu d'hydrate mélangé d'eau et rassemblé en masse compacte, pour amorcer la cristallisation sur les parois du tube quand la couche d'hydrate qui les recouvre a été détruite par abaissement de la pression.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Températures.	Pressions (0 = vide).	
o	atm	
— 9,1.....	3,6	Eau surfondue.
— 6,4.....	4,8	
— 4,7.....	5,8	
— 2,9.....	7,0	
— 1,3.....	8,4	
0	9,7	
+ 2,4.....	12,4	
+ 7,1.....	21,5	
+ 8,0.....	24,0	
+ 9,5.....	29,5	
+ 10,7.....	34,7	

A $+12^{\circ}$ la tension de dissociation devient égale à la force élastique maxima du protoxyde d'azote, et, dans un tube où cette force élastique peut s'exercer librement, la destruction de l'hydrate, par élévation de température au-dessus de $+12^{\circ}$, met en liberté non plus du protoxyde gazeux, mais du protoxyde liquide.

Si l'on représente par une courbe les résultats précédents (*fig.* 13), on constate que cette courbe ne présente pas de discontinuité à 0° . Pareil fait a été observé, pour d'autres hydrates, par M. Roozeboom ⁽¹⁾ et par M. Le Chatelier ⁽²⁾.

A $+12^{\circ}$, cette courbe rejoint et coupe celle qui représente les forces élastiques maxima du gaz.

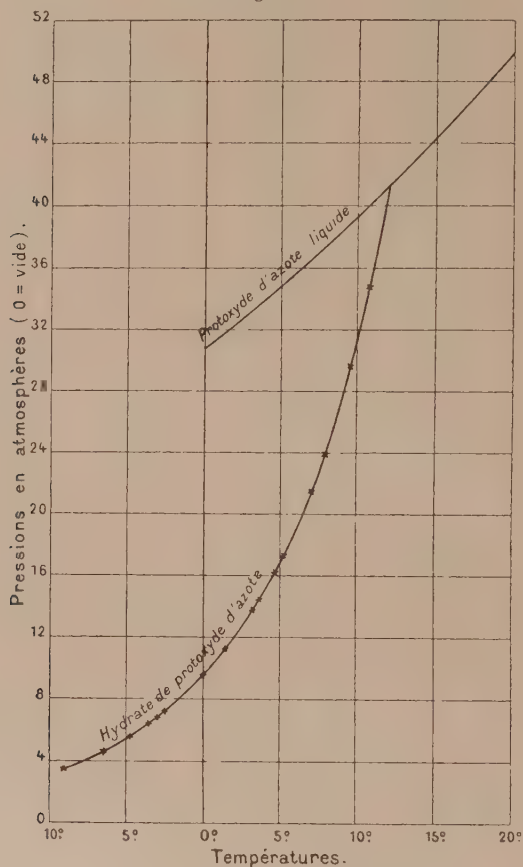
Décomposition de l'hydrate de protoxyde d'azote au-dessus de $+12^{\circ}$. Influence d'un gaz étranger. — On pourrait supposer que l'hydrate de protoxyde d'azote ne peut exister au-dessus de $+12^{\circ}$, puisqu'il aurait alors une tension de dissociation supérieure à la pression que peut exercer le protoxyde à l'état de vapeur saturée.

(1) *Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas*, t. III, p. 29.

(2) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 1074.

On peut cependant conserver cet hydrate et observer sa formation au-dessus de $+12^{\circ}$ dans les conditions que je vais indiquer.

Fig. 13.



Dans le tube à compression de l'appareil de M. Cailletet, j'ai introduit successivement, avec quelques gouttes d'eau, du protoxyde d'azote liquéfiable sans résidu dans le tube lui-même, puis des mélanges d'air et de protoxyde renfermant 15 pour 100, 25 pour 100, 50 pour 100 d'air.

Dans le protoxyde pur, totalement liquéfié, l'hydrate a pu être conservé jusqu'à $+14^{\circ}$ sous une pression de 250^{atm} .

Dans les mélanges d'air et de protoxyde, l'hydrate a pu être conservé aux mêmes températures, sous des pressions beaucoup plus faibles que dans le protoxyde liquide pur.

Soit dans le protoxyde d'azote pur, soit dans les mélanges, il existe, à chaque température, une pression au-dessous de laquelle l'hydrate se décompose, au-dessus de laquelle il se reforme, pourvu qu'il en reste encore quelques cristaux non décomposés, qui ont pour effet d'amorcer la réaction. Cette pression particulière est difficile à déterminer avec exactitude. Des variations de températures inférieures à $0^{\circ},1$ la font varier de plusieurs atmosphères. De plus, la combinaison de l'eau avec le protoxyde n'est assez rapide pour être facilement observable que si l'on élève la pression de 30^{atm} ou 40^{atm} au-dessus de la pression à laquelle la décomposition de l'hydrate se produit. On peut cependant avoir une valeur, approchée par défaut à 4^{atm} ou 5^{atm} près, de la pression cherchée, en observant à quelle pression l'hydrate commence à se décomposer ; ce phénomène est en effet bien net, et, tant que les cristaux restent intacts, la pression est évidemment supérieure à celle pour laquelle a lieu l'équilibre chimique. Les résultats obtenus ainsi sont résumés dans le Tableau suivant :

Températures de décomposition.	Protoxyde d'azote liquide pur.	Pressions.		
		Mélanges d'air et de protoxyde.		
		Air :		
		15 p. 100.	25 p. 100.	50 p. 100.
°	atm			
12,9	100	»	»	»
13,6	160	100	90	120
14,0	200	»	»	»
14,2	250	»	»	»
15,0	»	220	210	250

Sous une pression de 600^{atm} , dans le protoxyde d'azote mélangé d'air, l'hydrate peut être conservé jusqu'à $+17^{\circ}$ (¹).

Il résulte de ces expériences qu'une pression simplement mécanique, exercée par le gaz liquéfié pur, n'a que peu d'influence sur la température de décomposition de l'hydrate. Il en est tout autrement si la pression est exercée par un mélange d'air et de protoxyde d'azote. On verra, à la fin de cet exposé, que les hydrates de corps liquides dans les conditions ordinaires se comportent comme l'hydrate de protoxyde d'azote.

Dans les limites choisies, la proportion d'air mélangé au protoxyde influe relativement peu sur les résultats. Il paraît exister cependant une proportion optima voisine de 25 pour 100.

Dissociation dans l'eau. — L'hydrate de protoxyde d'azote, plongé dans l'eau, s'y dissout, quelle que soit la pression, jusqu'à ce que l'eau soit saturée de gaz sous une pression égale à la tension de dissociation à la température de l'expérience. Les cristaux d'hydrate s'accroissent, au contraire, si l'eau est saturée de gaz sous une pression supérieure à la tension de dissociation.

J'ai vérifié, à ce sujet, la loi énoncée par M. Roozeboom (*Rec. des Travaux chim. des Pays-Bas*, t. III), à propos de l'hydrate sulfureux :

« L'hydrate peut se former dans chaque solution renfermant plus de gaz qu'elle n'en peut contenir sous une pression égale à la tension de dissociation à la température présente. »

(¹) M. Roozeboom (*loc. cit.*) a également réussi à conserver et à former l'hydrate sulfureux jusqu'à $+17^{\circ}$, sous des pressions rapidement croissantes (225^{atm} à $+17^{\circ}$). Cette température dépasse de 5° environ celle pour laquelle l'hydrate sulfureux possède une tension de dissociation égale à la force élastique maxima du gaz.

A cet énoncé, je propose toutefois de substituer le suivant :

L'équilibre n'a lieu entre l'hydrate et l'eau dans laquelle il est plongé que si l'eau est saturée de gaz sous la tension de dissociation correspondant à la température de l'expérience.

On peut donner à cet énoncé une forme plus simple et plus nette :

L'hydrate possède dans l'eau la même tension de dissociation qu'en présence du gaz.

Il est évident, *a priori*, que, s'il en était autrement, l'équilibre ne pourrait s'établir entre l'hydrate, l'eau saturée de gaz, et le gaz comprimé. Les expériences suivantes permettent d'ailleurs de vérifier directement la loi énoncée.

1° Un tube AB (*fig. 14*) contient en A de l'eau pure, séparée de B par du mercure. En B, on forme un peu d'hydrate; par une inclinaison convenable du tube, on fait passer ensuite quelques cristaux de B en A. Ils se dissolvent aussitôt; il en est encore de même si l'eau contenue en A est saturée de gaz sous une pression inférieure à la tension de dissociation.

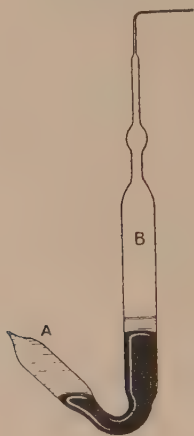
2° On sature préalablement l'eau de A sous la tension de dissociation de l'hydrate à la température de l'expérience. Ce résultat s'obtient sans peine en faisant passer toute l'eau en B, l'agitant en présence du gaz comprimé, puis la ramenant en A. Dans ce cas, les cristaux formés comme précédemment et introduits dans l'eau saturée de gaz ne se dissolvent plus.

3° L'eau est enfin saturée sous une pression supérieure à la tension de dissociation. Cette fois, les cristaux que l'on y introduit provoquent immédiatement la formation de nouveaux cristaux.

4° Afin de bien établir que ces phénomènes dépendaient seulement de l'état de saturation de l'eau et non

de la pression exercée sur le liquide, la dernière expérience a été répétée après avoir abaissé la pression bien au-dessous de la tension de dissociation. Le tube étant bien lavé, le gaz ne se dégage pas de la dissolution, qui

Fig. 14.



reste ainsi sursaturée. Comme dans l'expérience précédente, l'introduction d'un cristal d'hydrate en A provoque une cristallisation rapide. Ce phénomène a toutefois pour effet de faire dégager de la dissolution sursaturée le gaz en excès, et l'hydrate formé se dissout ensuite.

Ces expériences ont été répétées à 0° , à $+6^{\circ},6$ et à $+8^{\circ}$, afin de bien établir la loi énoncée plus haut.

Conditions de stabilité sous la pression ordinaire.—

On a vu que le protoxyde d'azote ne se combine pas avec la glace; inversement, s'il n'est pas en présence d'eau surfondue, l'hydrate de protoxyde d'azote est stable sous la pression ordinaire au-dessous de 0° , ou, plus exactement, au-dessous de la température à partir de laquelle sa décomposition donnerait normalement naissance à de la glace. Si, par exemple, on ouvre un tube contenant

de l'hydrate de protoxyde d'azote, et refroidi à -20° , le gaz comprimé qui remplit le tube s'échappe rapidement, puis le dégagement gazeux cesse complètement. L'expérience réussit encore, même au voisinage de 0° , il faut seulement s'assurer, si le tube contient de l'eau non combinée en quantité visible, que cette eau est congelée. D'ailleurs, dans un tube ouvert à l'air libre, la mise en liberté accidentelle d'eau surfondue, provenant de la décomposition de l'hydrate, provoquerait la dissociation rapide de celui-ci, et le refroidissement qui en résulterait amènerait aussitôt la congélation de cette eau.

Préparation du protoxyde d'azote pur au moyen de son hydrate. — La propriété que possède l'hydrate de protoxyde d'azote d'être stable au-dessous de 0° , sous la pression ordinaire, peut être utilisée pour préparer du gaz pur. Dans un tube-laboratoire un peu large on combine à l'eau la plus grande quantité possible de gaz, en s'arrêtant cependant quand l'absorption, même aidée par l'agitation, devient trop lente. Le tube est alors refroidi au-dessous de 0° , vers -20° par exemple, et le gaz en excès est chassé. Ramenant la température à 0° , l'hydrate se décompose aussitôt et le gaz qui se dégage sert d'abord à purger l'appareil; on le recueille ensuite. Pour arrêter le dégagement, il suffit de refroidir de nouveau le tube au-dessous de 0° . Ce procédé permet de séparer facilement le protoxyde d'azote de l'azote et de l'air qu'il peut contenir, ces gaz n'étant pas susceptibles de donner d'hydrates dans ces conditions. J'ai utilisé plusieurs fois ce mode de préparation; en particulier, il m'a permis de faire des tubes de Faraday à protoxyde d'azote.

COMPOSITION DE L'HYDRATE DE PROTOXYDE D'AZOTE.

La méthode imaginée par Wroblewski, pour établir la composition de l'hydrate carbonique paraissait tout indi-

quée à propos de l'hydrate de protoxyde d'azote; on sait qu'elle consiste essentiellement à transformer en hydrate une goutte d'eau étalée sur une large surface, et à mesurer la diminution de pression qui se produit. Connaissant le volume de l'appareil et la pression, on calcule aisément la composition cherchée.

J'ai cherché tout d'abord à employer une méthode analogue, mais en opérant sur quelques décigrammes d'eau et laissant le gaz comprimé en présence de l'eau pendant plusieurs jours. Un manomètre métastatique très sensible, relié au tube à hydrate, permettait de savoir si l'absorption du gaz par l'eau était terminée, et de connaître la quantité de gaz absorbée au bout d'un temps quelconque. Sans entrer dans le détail de l'expérience, je dirai seulement que, sous une pression de 20^{atm} , la réaction n'était pas terminée au bout de quinze jours; l'appareil étant tout en verre et scellé, aucune fuite ne pouvait être cause de l'abaissement de pression observé chaque jour.

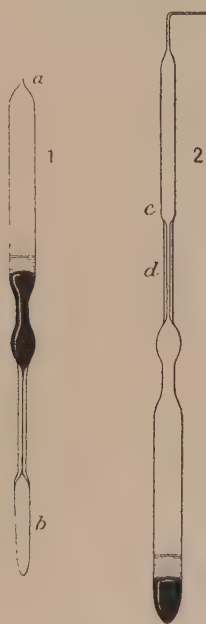
La composition du mélange d'eau et d'hydrate obtenu dans ces conditions s'est exprimée par des formules variant de $\text{Az}^2\text{O}, 7\text{H}^2\text{O}$ à $\text{Az}^2\text{O}, 10\text{H}^2\text{O}$, et, le plus souvent comprises entre $\text{Az}^2\text{O}, 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Az}^2\text{O}, 8\text{H}^2\text{O}$. Cette méthode était donc insuffisante; les résultats obtenus permettaient seulement d'admettre que l'hydrate de protoxyde d'azote contenait moins de 7 molécules d'eau.

Je n'ai réussi à transformer complètement l'eau en hydrate qu'en la mettant en contact avec le gaz liquéfié: un essai de ce genre avait été fait déjà par M. Roozeboom pour l'hydrate sulfureux; il en sera question plus loin, à propos de ce même hydrate.

Un tube en cristal, de 8^{mm} de diamètre intérieur et de 15^{cm} de longueur environ, ayant la forme indiquée par la *fig.* 15, et placé d'abord dans la position 1, est taré successivement plein d'air, puis après introduction, par la pointe ouverte α , d'un peu de mercure d'abord et d'une

petite quantité d'eau ensuite (0^{er},2 à 1^{er}). Passant à la position 2, on coupe la pointe *b*, on introduit en *c* un très petit fragment de cire destiné à fermer plus tard la partie capillaire *d*, et l'on soude, à la place de la pointe *b*,

Fig. 15.



un tube de cristal relié à la pompe de compression, en ayant soin, pendant cette opération, d'éviter l'introduction de vapeur d'eau dans l'appareil.

On refroidit alors le tube à -20° ; la tension de la vapeur d'eau étant très faible à cette température, on peut, sans inconvénient, chasser l'air par du protoxyde d'azote; on liquéfie ensuite une quantité convenable de ce gaz dans le tube, et l'on procède à la fermeture, provisoirement d'abord en fondant la cire, puis définitivement par fusion du verre.

L'appareil contient alors un poids connu de mercure, un poids connu d'eau et du protoxyde d'azote liquide en excès : on le réchauffe pour faire fondre la glace, et l'on forme l'hydrate; au moyen du mercure, qui sert d'agitateur, on étale sur les parois la masse pâteuse formée par le mélange des cristaux avec l'eau non combinée. On installe ensuite l'appareil dans un vase contenant de l'eau et de la glace, et on l'y laisse séjourner plusieurs jours, en ayant soin de l'agiter de temps en temps. On le retire alors et on le refroidit à -20° ; à cette température, l'hydrate est stable, même sous la pression ordinaire, et l'on peut, sans que les cristaux se décomposent, ouvrir l'extrémité supérieure du tube, afin de laisser sortir le gaz non combiné. Quand le dégagement est terminé, il ne reste plus dans le tube que le mercure, le produit à analyser et du protoxyde d'azote à la pression atmosphérique.

Le dosage du gaz combiné peut se faire soit au moyen de la balance, soit par une mesure de volume. C'est ce dernier procédé que j'ai employé pour le protoxyde d'azote. Le tube à analyse est pour cela relié, au moyen d'un caoutchouc très court, à une cloche graduée disposée sur le mercure comme pour le dosage de l'eau oxygénée. Le tube contenant l'hydrate étant réchauffé un peu au-dessus de 0° , le gaz se dégage rapidement; on soulève en même temps la cloche graduée, de manière à maintenir la pression atmosphérique à son intérieur. Le dégagement terminé, et l'eau du tube à analyse ayant été agitée pour éviter toute sursaturation, on refroidit de nouveau le tube à -20° , afin de se retrouver dans les conditions initiales. On mesure alors, avec les précautions d'usage, le volume du gaz recueilli dans la cloche : ce volume représente celui du gaz combiné, moins la minime quantité restée en dissolution dans l'eau, et dont il est facile de tenir compte.

Le poids de l'eau étant déjà connu, on a tous les éléments nécessaires pour calculer la composition cherchée. Comme le mercure a été pesé, on peut, en vidant complètement le tube, vérifier que le poids de l'eau qui reste à la fin de l'expérience est sensiblement le même qu'au début. Il était nécessaire de faire cette vérification dans un ou deux cas pour être sûr qu'aucun phénomène imprévu ne s'était produit.

Voici les résultats obtenus dans quelques analyses :

Poids		Formule correspondante :
de l'eau.	du gaz.	
^{gr} 0,3625	^{gr} 0,1487	$Az^2O.5,96H^2O$
0,540	0,2236	$Az^2O.5,90H^2O$
0,625	0,253	$Az^2O.6,03H^2O$
0,204	0,0774	$Az^2O.6,44H^2O$
0,685	0,283	$Az^2O.5,91H^2O$

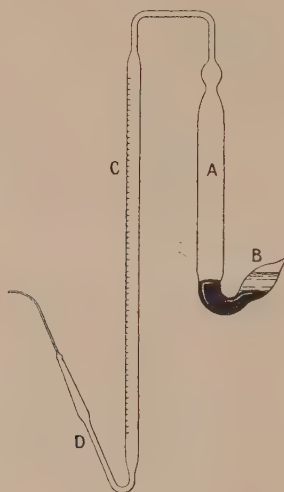
Avant de tirer de ces analyses une conclusion quelconque, il fallait être certain qu'aucune erreur grave ne résultait du fait que le tube à analyse avait été refroidi à -20° et ouvert à l'air libre. En conséquence, j'ai fait l'expérience suivante, dans laquelle la température n'a jamais été inférieure à 0° et la pression a été toujours supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate :

Un tube ABCD (*fig.* 16) contient en B un poids connu d'eau, qui est séparée de A par du mercure ; du protoxyde d'azote en excès est introduit et liquéfié dans la partie A, puis l'appareil est scellé en D par le même procédé que précédemment. Le gaz liquéfié est réuni par distillation dans la branche graduée C et, tout l'appareil étant alors maintenu à 0° , on note la division à laquelle arrive le niveau du liquide. On ramène alors celui-ci en A, on le met en contact avec l'eau jusque-là isolée dans la partie B. On provoque la formation de l'hydrate, et l'appareil est en-

suite abandonné à lui-même dans un vase plein d'eau et de glace.

Au bout de quelques jours on refroidit de nouveau la branche C pour y condenser le protoxyde d'azote non combiné, et l'on mesure, à 0° , le volume du liquide disparu. Ce volume est maintenant occupé en partie par de la vapeur saturée, en partie par l'augmentation de volume qu'éprouve l'eau en passant à l'état d'hydrate. On connaît

Fig. 16.

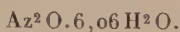


la densité de l'hydrate, laquelle est égale à 1,15. Les densités du protoxyde d'azote liquide et de sa vapeur saturée à 0° sont également connues, soit respectivement 0,9105 et 0,087 d'après les résultats que j'ai publiés à ce sujet⁽¹⁾. On a ainsi toutes les données nécessaires au calcul de l'expérience.

D'après une détermination ainsi faite, et portant sur un poids d'eau égal à $0^{\text{gr}},756$, la composition de l'hydrate

(¹) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1096.

serait représentée par la formule



Cette méthode n'est évidemment pas susceptible d'atteindre le même degré de précision que celle qui est décrite plus haut, et exige la connaissance de données nombreuses sur lesquelles peut régner quelque incertitude. Néanmoins, elle suffit pour contrôler les résultats déjà obtenus, et offre cet avantage que la composition de l'hydrate s'obtient sans refroidir les cristaux au-dessous de 0° , sans qu'ils cessent d'être sous pression, et l'expérience peut même être continuée après une première mesure si l'on craint que l'absorption ne soit pas terminée.

A la suite de ces diverses expériences, j'ai admis qu'il n'existait, dans les conditions où je me suis placé, qu'un seul hydrate de protoxyde d'azote, puisque je n'ai trouvé qu'une série de tensions de dissociation et qu'une seule forme cristalline; j'ai admis de plus que la composition de cet hydrate était représentée par la formule simple



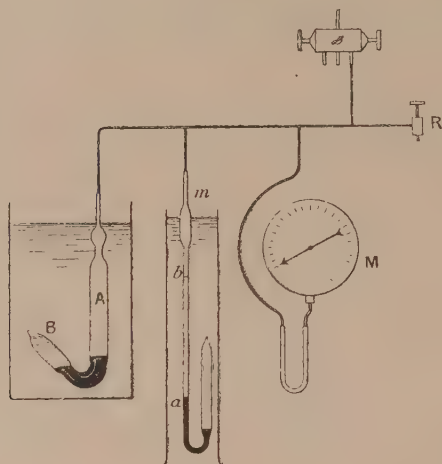
Solubilité du protoxyde d'azote.

L'appareil employé comprenait un tube AB (*fig.* 17), un manomètre M, un manomètre métastatique *m*, et un robinet R; il était en outre relié au bloc de distribution de la pompe de compression. Un poids connu d'eau était introduit en B, séparé de A par du mercure.

L'air a été d'abord chassé, puis la pression a été amenée à une valeur convenable, et la position du mercure en *m* notée avec soin. Soit *a* cette position, l'appareil étant à 0° . L'eau étant alors amenée de B en A a été agitée au contact du gaz jusqu'à ce que la pression ne varie plus, puis elle

a été ramenée en B. Le manomètre M indiquait alors la pression finale sous laquelle le gaz était dissous. Pour doser le protoxyde d'azote absorbé, il suffisait de refouler du gaz dans l'appareil jusqu'à ramener au point *a* le mer-

Fig 17.



cure de *m*, puis de laisser dégager ce gaz dans une cloche graduée, au moyen du robinet R, en s'arrêtant quand le mercure revenait en *b* dans le manomètre métastatique. Il est évident que le volume du gaz dégagé était égal à celui qui avait été dissous.

Dans cette expérience, bien que la pression ait été supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate, celui-ci ne se formait pas; on a vu, en effet, que dans des tubes bien lavés, l'agitation ne suffisait pas pour provoquer la combinaison, quand elle n'était pas aidée par la présence de corps solides.

Les résultats obtenus avec cet appareil établissent que le coefficient de solubilité du protoxyde d'azote n'augmente pas quand la pression dépasse la tension de disso-

ciation de l'hydrate. Il diminue, au contraire, en même temps que la pression s'élève. A 0° , sous une pression de 21^{atm} , 7, ce coefficient est égal à 1,05 seulement, c'est-à-dire moindre que sous la pression ordinaire (1,3). Pareil résultat a été obtenu par Wroblewski avec le gaz carbonique (1).

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE L'HYDRATE DE PROTOXYDE D'AZOTE.

Après quelques essais j'ai dû renoncer à étudier la chaleur de formation des hydrates au moyen du calorimètre à eau. Avec cet instrument, on est le plus souvent obligé d'opérer vers $+12^{\circ}$ ou $+15^{\circ}$, ce qui rend impossibles certaines expériences; de plus, on est obligé de tenir compte de la capacité calorifique des vases employés, qui est considérable quand ces vases doivent résister à de fortes pressions. Il est même nécessaire de connaître la chaleur spécifique de l'hydrate étudié. Enfin, il est indispensable d'opérer sur beaucoup de matière, et, par suite, d'employer des récipients métalliques qui ont le défaut d'être opaques.

Pour ces diverses raisons, j'ai préféré me servir du calorimètre Bunsen. Dans cet appareil, les réactions s'effectuent à température constante; il n'est, par suite, pas nécessaire de connaître la chaleur spécifique de l'hydrate, et la capacité calorifique des vases n'intervient pas, avantage considérable puisque très souvent le poids de la matière étudiée n'est que de quelques décigrammes, et qu'elle est contenue dans des tubes pesant 20^{gr} ou 30^{gr} .

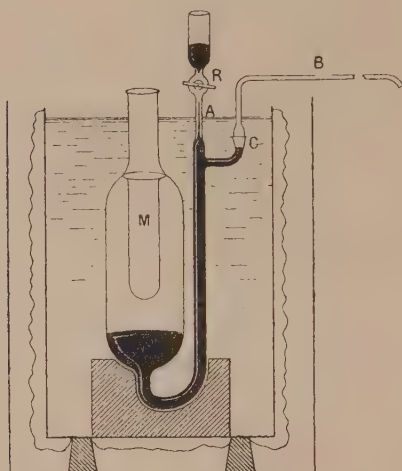
Le calorimètre employé, construit spécialement pour ces expériences par M. Chabaud, ne présente aucune innovation. Il est cependant nécessaire d'en indiquer la disposition (*fig.* 18).

(1) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1355.

L'appareil est de dimensions assez grandes pour recevoir des tubes de 20^{mm} de diamètre et de 10^{cm} à 12^{cm} de longueur.

Le tube latéral se prolonge par une partie capillaire A surmontée d'un robinet R et d'un entonnoir; sur le côté

Fig. 18.



du tube est soudée une pièce C munie d'un rodage au moyen duquel peut s'adapter, sans jeu possible, la tige divisée B.

L'entonnoir est disposé à une hauteur telle que, quand il est à moitié plein de mercure, la pression hydrostatique exercée par ce liquide fasse équilibre à la pression capillaire qui s'exerce dans la tige B. Cette disposition permet d'amener facilement au point voulu l'extrémité de la colonne mercurielle dans la tige divisée : il suffit pour cela d'ouvrir le robinet R et de faire varier le niveau du mercure dans l'entonnoir en y plongeant plus ou moins profondément une tige de verre.

La partie A est capillaire, afin que pendant les expé-

riences, c'est-à-dire quand R est fermé, il n'y ait, au-dessus de la glace qui entoure le calorimètre, qu'un volume très petit de mercure, qui ne se dilatera pas d'une façon appréciable si sa température varie.

Pour obtenir autour du moufle M une couche de glace convenable, sans crainte de briser le calorimètre, on refroidit l'appareil vers 0°, on ouvre le robinet R et, retirant de la glace le calorimètre, on verse dans le moufle du chlorure de méthyle dans lequel on fait passer un courant d'air : la congélation de l'eau s'effectue rapidement et l'on obtient la régularité du dépôt de glace en plongeant dans le chlorure de méthyle un tube de verre fermé qui, par son immersion, fait monter le niveau du liquide jusqu'à la soudure du calorimètre. On évite ainsi d'employer plus de chlorure de méthyle qu'il n'est nécessaire. On nettoie ensuite le moufle et l'on installe le calorimètre dans la glace fondante. Au bout d'un temps suffisant, on règle la position du mercure dans la tige, on ferme le robinet R et l'appareil est prêt.

Il est assez difficile d'obtenir que le mercure reste absolument fixe dans la tige B. Je tenais cependant à réaliser cette fixité, afin de pouvoir donner aux expériences une durée suffisante. J'y suis arrivé en entourant le calorimètre de glace pilée avec soin et abondamment lavée à l'eau distillée, puis mouillée également avec de l'eau distillée. Le vase contenant la glace était lui-même entouré d'une épaisse couche de feutre et placé dans un vase plus grand dans lequel le renouvellement de l'air était empêché par du papier de soie froissé, mais non tassé.

D'autre part, j'ai donné à la tige B un diamètre beaucoup plus grand qu'on ne le fait ordinairement. Il est facile de se rendre compte qu'il n'y a aucun avantage à prendre une tige fine : la sensibilité de l'appareil n'est en réalité nullement augmentée pour cela, pratiquement elle est même diminuée. Quel que soit le diamètre de la tige

on ne pourra lui donner qu'une certaine longueur, et dans cette longueur on ne pourra jamais mettre qu'un certain nombre de divisions, aussi grand avec une tige de fort diamètre qu'avec une tige fine. Si le mercure se déplace, par exemple, de 300 divisions et qu'on fasse les lectures à $\frac{1}{4}$ de division près, on connaîtra la quantité de chaleur dégagée à $\frac{1}{600}$ près, sans que le diamètre de la tige intervienne dans cette approximation. Seulement, avec une grosse tige, il faudra, pour produire le même déplacement du mercure, expérimenter sur plus de matière qu'avec une tige fine. Si l'on veut augmenter la sensibilité, ce n'est pas le diamètre de la tige divisée qu'il faut changer, mais bien sa longueur, et, pour que cette tige ne soit pas trop fragile, on pourra remplacer un certain nombre de divisions, 500 par exemple, par une ampoule jaugée.

J'ai dit plus haut que l'emploi d'une tige fine diminuait pratiquement la sensibilité. Il y a pour cela plusieurs raisons : il est évident d'abord que la fixité du mercure sera difficile à obtenir et que des corrections deviendront nécessaires. En second lieu, le mercure se meut toujours difficilement dans les tubes capillaires, et les effets d'adhérence que l'on constate dans les thermomètres calorimétriques se produiront ici d'autant mieux que le calorimètre est beaucoup plus gros qu'un réservoir de thermomètre. Enfin l'emploi d'une tige fine oblige à n'opérer que sur de faibles poids de matière : l'erreur relative de la pesée prend plus d'importance et, si l'on veut mesurer par exemple une chaleur spécifique, les causes de refroidissement, au moment de l'immersion dans le calorimètre, produiront évidemment plus d'effet sur un corps de masse faible que sur un corps de masse considérable.

J'ai donc adopté une tige ayant un volume de $0^{\text{cc}}, 1$ environ, avec un diamètre voisin de $0^{\text{mm}}, 5$, et divisée en 530 parties d'égal volume.

Dans ces conditions, il suffit de verser dans le calori-

mètre 2⁵^e d'eau à $+ 17^{\circ}$ pour voir le mercure se déplacer de 200 divisions.

La constante de l'instrument a été déterminée en y versant un poids connu de mercure à une température connue; elle a été trouvée égale à $0^{\circ},16987$ pour une division de la tige.

L'étude de l'hydrate de protoxyde d'azote a été ensuite abordée de la manière suivante :

I. *Chaleur de formation de l'hydrate à partir du gaz dissous.* — Un tube en cristal, de 15^{mm} de diamètre intérieur et de 10^{cm} à 12^{cm} de longueur, fermé à une extrémité, se prolonge à l'autre par une tige capillaire. Il contient une goutte de mercure et un poids connu d'eau, qui le remplit presque complètement. Par la tige capillaire, on fait pénétrer du protoxyde d'azote dont on sature l'eau par agitation. La dissolution augmente peu à peu de volume, on s'arrête quand elle arrive jusqu'à la naissance de la tige capillaire. Si l'eau est bien pure, il ne se forme pas d'hydrate. On scelle alors le tube, on le refroidit à 0° et on l'agite pour laisser non dissous le moins de gaz possible, puis on l'installe, entouré d'eau salée pour assurer le contact thermique, dans le moufle du calorimètre. L'orifice du moufle est fermé par un bouchon mince, qui laisse passer la tige capillaire du tube à dissolution, mais empêche l'air extérieur de pénétrer dans le calorimètre.

Quand l'équilibre de température est établi, et que le mercure du calorimètre est fixe, on dirige un jet de chlorure de méthyle sur le sommet de la tige du tube-laboratoire. Les parois intérieures, humides, se recouvrent d'une couche mince d'hydrate; la cristallisation se propage peu à peu jusqu'à la dissolution gazeuse : aussitôt celle-ci se transforme partiellement en hydrate, c'est-à-dire qu'elle se partage d'une part en hydrate, d'autre part en une dissolution saturée sous la tension de dissociation à 0° .

La réaction se traduit, pour le calorimètre, par un déplacement du mercure, que l'on note avec soin.

L'expérience terminée, on retire le tube-laboratoire, on le réchauffe pour décomposer les cristaux et il est alors prêt pour une nouvelle détermination.

Il faut ensuite connaître le poids du gaz contenu dans la dissolution. Pour cela on ouvre la pointe du tube et on l'engage dans un petit tube de caoutchouc, qui la relie à une cloche graduée disposée comme pour le dosage de l'eau oxygénée. Fondant alors la cire qui a servi à obturer le tube capillaire pour permettre de le sceller, le gaz dissous se dégage, et, pour qu'il n'en reste pas dans la dissolution, on porte celle-ci à 100°. On mesure ensuite le volume de protoxyde dégagé.

Il est facile de calculer le poids d'hydrate formé dans l'expérience calorimétrique. Soit, en effet, x le poids d'eau combinée, y celui de l'eau simplement saturée sous la tension de dissociation à 0°, P le poids d'eau total, V le volume de gaz dissous; sous la tension de dissociation à 0°, 1^{cc} d'eau dissout 11^{cc},74 de protoxyde (¹); d'autre part 1^{cc} d'eau, se transformant en hydrate, absorbe 206^{cc},34 de gaz. On peut alors écrire

$$\begin{aligned}x + y &= P, \\206,34 \times x + 11,74 \times y &= V.\end{aligned}$$

De là on déduit aisément x .

Deux tubes ont été préparés et plusieurs expériences ont été faites avec chacun d'eux; les résultats ont été con-

(¹) Le coefficient de solubilité du protoxyde d'azote, sous la tension de dissociation de l'hydrate, a été déduit des expériences précédemment décrites. La valeur ainsi obtenue a été vérifiée directement en déterminant l'augmentation du poids éprouvée par un poids d'eau connu (environ 206^{gr}) après saturation de cette eau par du protoxyde d'azote à 0°, sous une pression voisine de la tension de dissociation. Le coefficient cherché a été trouvé égal à 1,21.

stamment les mêmes, pour chaque tube, à une ou deux divisions près du calorimètre, sur 315 divisions et 257 divisions.

Voici le détail des deux expériences :

Poids total de l'eau.....	11 ^{gr} ,14	12 ^{gr} ,13
Volume total du gaz.....	266 ^{cc} ,7	252 ^{cc} ,8
Poids de l'eau combinée.....	0 ^{gr} ,6983	0 ^{gr} ,5675
Chaleur dégagée par la fixation de 1 ^{gr} d'eau.....	76 ^{cal} ,6	76 ^{cal} ,9
Chaleur dégagée, rapportée à 1 molécule d'hydrate.....	8 ^{Cal} ,3	8 ^{Cal} ,3

Cette chaleur de formation est voisine de la chaleur de formation de la glace.

Les deux tubes employés ont donné, après avoir servi une première fois, exactement le même résultat qu'avant d'avoir contenu de l'hydrate. Ce fait vient à l'appui de ce que j'ai dit à propos de la formation de l'hydrate, à savoir que si cette formation paraît plus aisée à obtenir après une première expérience, cela tient à des causes accessoires, telles que l'introduction de poussières solides, et non à une transformation de la dissolution, phénomène que le calorimètre mettrait en évidence, puisque l'état initial serait modifié, l'état final restant le même.

II. *Chaleur de formation de l'hydrate en partant du protoxyde d'azote gazeux.* — Un tube, contenant une quantité notable d'hydrate (au moins 1^{gr}) en présence d'un excès d'eau, est installé dans le moufle du calorimètre. Sa partie supérieure porte un renflement volumineux, séparé de la partie inférieure par un étranglement, et destiné à permettre au gaz que l'on fera dégager de prendre la température du calorimètre avant de sortir. Au-dessus se trouve une tige capillaire reliée aux appareils de compression, à un manomètre, et à un robinet de dégagement. La pression dans le tube est d'abord rendue

égale à la tension de dissociation ; aucune réaction ne se produit, et le mercure du calorimètre devient bientôt immobile. La fixité du mercure indique que la tension de dissociation est bien établie.

On laisse alors se dégager lentement un certain volume de gaz, que l'on mesure. L'hydrate se décompose et le calorimètre indique une absorption de chaleur. Quand on arrête le dégagement gazeux, la tension de dissociation se rétablit dans l'appareil et le mercure du calorimètre redevient immobile. Dans ces conditions, l'eau mise en liberté reste saturée de gaz sous la tension de dissociation de l'hydrate à 0°, sans sursaturation possible en présence de l'hydrate non décomposé. Chaque gramme d'eau retient ainsi 11^{cc},74 de gaz sur 206^{cc},34 combinés, et il se dégage 194^{cc},6 de gaz; on peut ainsi, du volume de protoxyde dégagé, déduire le poids de l'eau mise en liberté. Le calorimètre donne la quantité correspondante de chaleur absorbée.

Il faut encore tenir compte du fait que chaque gramme d'eau mise en liberté retient en dissolution 11^{cc},74 de protoxyde d'azote. La quantité de chaleur que ce gaz absorberait en se dégageant doit être ajoutée au résultat donné par le calorimètre. Cette quantité de chaleur se calcule au moyen de la chaleur de dissolution du protoxyde d'azote, donnée plus loin ; elle est égale à 3^{cal},2.

Voici le résultat d'une expérience :

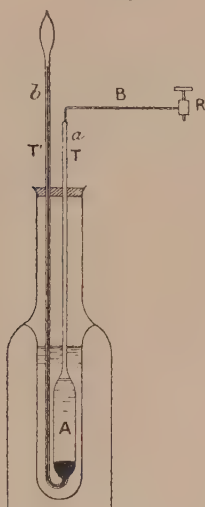
Volume du gaz.....	72 ^{cc} ,84
Poids de l'eau mise en liberté.....	0 ^{gr} ,3743
Chaleur dégagée par la fixation d'un gramme d'eau.....	136 ^{cal} ,1
Terme de correction.....	3 ^{cal} ,2
Total.....	139 ^{cal} ,3
Chaleur de formation de 1 ^{mol} d'hydrate.	15 ^{Cal} ,04

Chaleur de dissolution du protoxyde d'azote. — Un

tube A (*fig. 19*) est surmonté d'une tige capillaire T reliée aux appareils de compression et à un robinet de dégagement R. Il se prolonge à la partie inférieure par un tube recourbé T' terminé par une ampoule fermée.

En *a* et *b* sont deux étranglements qu'on peut fermer avec de la cire au moment voulu.

Fig. 19.



Le tube A est d'abord rempli presque complètement d'eau et de mercure que l'on fait monter jusqu'en *b*. Cet étranglement est alors fermé. On sature l'eau, vers 0°, par du protoxyde d'azote comprimé à une vingtaine d'atmosphères. L'eau augmente de volume et remplit le tube A jusqu'à la naissance de la tige. *a* est fermé à ce moment, le tube de communication B est séparé de la pompe de compression et ouvert pour chasser la petite quantité de gaz comprimé qu'il contient.

On a ainsi enfermé en A une dissolution de gaz qui ne laisse au-dessus d'elle, plein de protoxyde d'azote com-

primé, qu'un espace nuisible extrêmement faible et qu'on peut négliger.

L'appareil est alors installé dans le calorimètre Bunsen, l'eau salée contenue dans le moufle s'élevant un peu au-dessus du tube A.

Quand l'équilibre de température est établi, on fond la cire en *b*. La pression qui s'exerce en A fait monter le mercure dans l'ampoule dont l'air se trouve ainsi comprimé. Le niveau de la dissolution baisse en A et laisse un espace libre qui permettra au gaz de se dégager sans entraîner d'eau : *b* est fermé de nouveau pour immobiliser le mercure. Le robinet R étant à ce moment mis en communication avec une cloche graduée, la cire est fondue en *a*, ce qui permet au gaz comprimé de sortir de l'appareil : on modère le dégagement à l'aide du robinet R et, quand il est de lui-même devenu très lent, on arrête l'expérience. Pour cela, on fond de nouveau la cire en *b*, le mercure de l'ampoule, refoulé par l'air comprimé, redescend dans le tube A où la pression est faible, l'eau reprend son niveau primitif et il ne reste au-dessus d'elle qu'un espace nuisible très faible. *a* est alors fermé, le gaz dégagé est mesuré et l'on observe de combien de divisions s'est avancé le mercure du calorimètre ; on a ainsi la quantité de chaleur absorbée par le dégagement d'un volume connu de gaz.

Le retour du mercure de l'ampoule dans le tube A, à la fin de l'expérience, n'introduit pas dans le calorimètre une quantité de chaleur appréciable, car ce mercure est obligé de parcourir un tube assez long, entouré par la partie supérieure du calorimètre et par suite froid. Le mercure arrive donc refroidi vers 0°. On constate d'ailleurs que le mercure du calorimètre s'arrête simplement à la fin de l'expérience et ne rétrograde pas, comme cela arriverait si le calorimètre recevait de la chaleur.

Deux expériences ont été ainsi faites dans lesquelles il a été dégagé respectivement 137^{cc} et 151^{cc} de protoxyde

d'azote. La première expérience a donné pour la chaleur de dissolution du gaz (1^{mol}) 6^{Cal} , la seconde 6^{Cal} , 4.

J'ai donc admis que, dans ces conditions, la dissolution d'une molécule de protoxyde d'azote (44^{gr}) dégageait 6^{Cal} , 2.

Cette détermination a permis de calculer le terme de correction, dont il a été question à propos de la chaleur de formation de l'hydrate en partant du gaz libre et de l'eau liquide.

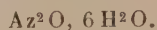
Si l'on fait la somme des quantités de chaleur dégagées par la dissolution d'une molécule de gaz (6^{Cal} , 2) et par la formation d'une molécule d'hydrate en partant du gaz dissous (8^{Cal} , 3), on trouve 14^{Cal} , 5; cette somme est voisine de la chaleur de formation de l'hydrate en partant du protoxyde d'azote gazeux, mesurée directement, soit 15^{Cal} .

En résumé, le protoxyde d'azote est susceptible de former avec l'eau une combinaison dissociable, cristallisant dans le système cubique. Pour que cette combinaison se forme, il ne suffit pas de mettre en présence l'eau et le gaz comprimé, il est, de plus, nécessaire d'amorcer la réaction. Ce résultat peut s'obtenir par un refroidissement capable de produire en un point la congélation de l'eau en contact avec le gaz; ce qui explique pourquoi l'hydrate se forme par compression suivie de détente. On peut aussi faire intervenir des causes semblables à celles qui font cesser la surfusion de l'eau, telles qu'une agitation énergique et surtout la présence, toujours efficace, d'un cristal d'hydrate déjà formé.

Cet hydrate ne peut s'obtenir que si l'eau est à l'état liquide et ne se dissocie que s'il peut donner naissance à de l'eau liquide, surfondue ou non, et du protoxyde d'azote libre ou dissous. Il est stable sous la pression atmosphérique, au-dessous de 0° , si l'eau qui proviendrait

de sa décomposition doit être à l'état solide. Il ne fond pas et n'existe par suite qu'à l'état solide.

La composition de l'hydrate de protoxyde d'azote est représentée par la formule



La chaleur de formation d'une molécule de ce composé est 8^{cal} ,3 en partant de l'eau liquide et du gaz dissous; elle est de 15^{cal} en partant de l'eau liquide et du gaz libre.

CHAPITRE III.

ANHYDRIDE CARBONIQUE.

L'anhydride carbonique forme avec l'eau un composé découvert et étudié en 1882 par Wroblewski (1). Mais les analyses faites par cet auteur ne portaient que sur quelques milligrammes d'eau, laissée en contact avec le gaz comprimé pendant un temps très court. Or, on a vu, à propos du protoxyde d'azote, que la combinaison de l'eau avec le gaz comprimé n'est pas encore complète au bout de quinze jours. Les résultats obtenus dans ces analyses ne sont pas très concordants et conduisent à des formules variant de $\text{CO}^2, 7 \text{H}^2\text{O}$ à $\text{CO}^2, 9 \text{H}^2\text{O}$.

D'autre part, Wroblewski admettait que l'hydrate carbonique ne pouvait se former que dans une dissolution aqueuse de gaz carbonique ayant la composition même de l'hydrate, ce qui aurait lieu, suivant l'auteur, sous pression et à très basse température. Il est alors difficile d'expliquer le fait, observé par Wroblewski, que l'hydrate est dissociable au-dessus de 0° , et cela sous des pressions assez faibles. Il ne peut y avoir dissociation que si la combinaison est possible : or, à 0° , sous une tension de dissociation de

(1) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 212, 954, 1355.

12^{atm}, la dissolution de gaz carbonique est loin d'avoir la composition de l'hydrate.

J'ai donc cru devoir reprendre l'étude de l'hydrate carbonique.

Préparation du gaz carbonique pur. — J'ai purifié, de la même manière que le protoxyde d'azote, le gaz carbonique livré par l'industrie. Le récipient qui contient le gaz liquéfié est disposé de manière à ce que ce soit la vapeur qui se dégage, et non le liquide qui est souillé par diverses impuretés. Le gaz traverse d'abord un tube renfermant de l'acide chromique humide divisé par de la pierre ponce, puis il se liquéfie dans un grand tube refroidi contenant du bicarbonate de sodium; après y avoir subi une ébullition suffisante, le liquide obtenu est redistillé et se rend dans les appareils définitifs en passant sur de la ponce sulfurique. Après deux ou trois opérations, on peut considérer le bicarbonate de sodium et la ponce sulfurique comme étant suffisamment privés d'air. Cette dernière peut servir pendant fort longtemps, car la majeure partie de l'humidité que renferme le gaz se condense dans le tube refroidi.

La pureté du produit obtenu ne peut être que difficilement constatée par l'analyse : l'absorption par la potasse n'a laissé, sur 140^{cc}, qu'un résidu inférieur à 1^{mmc}. Dans ces conditions et malgré son extrême simplicité, l'analyse n'a aucun sens précis.

L'examen des propriétés physiques permet, comme pour le protoxyde d'azote, de s'assurer de la pureté du gaz carbonique ainsi obtenu. On peut répéter les mêmes expériences qu'avec le protoxyde d'azote. On peut même ouvrir, avec précaution, à l'air libre, un tube contenant du gaz liquéfié refroidi à 0°, sans que le liquide entre en ébullition. La vaporisation s'effectue uniquement par la surface libre : vers la fin de l'expérience seulement, le liquide résiduel se vaporise brusquement en projetant dans le tube des flocons de neige carbonique.

C'est avec du gaz ainsi préparé qu'ont été faites toutes les expériences relatives à l'hydrate carbonique.

Conditions de formation de l'hydrate carbonique.

— Toutes les expériences faites à propos de l'hydrate de protoxyde d'azote ont été répétées pour l'hydrate carbonique, et les résultats ont été exactement les mêmes.

Le gaz étant comprimé en présence de l'eau à une température de quelques degrés au-dessus de 0° , ou même à 0° , la combinaison ne se produit que si on la provoque, soit par un refroidissement local capable de congeler l'eau en un point, soit par une agitation énergique aidée par la présence de corps solides, ou mieux par le contact d'un cristal déjà formé. Une compression suivie de détente est également efficace : elle produit un refroidissement suffisant pour congeler la vapeur d'eau mélangée au gaz ; il se produit ainsi un mélange de glace et d'hydrate dont le contact avec l'eau contenue dans le tube suffit pour amorcer la réaction qui continue ensuite d'elle-même si la pression est suffisante.

Au-dessous de 0° le gaz carbonique peut se combiner avec l'eau surfondue, au contact d'un cristal d'hydrate déjà formé, par exemple. La surfusion de l'eau ne cesse pas pour cela et la tension de dissociation de l'hydrate peut être mesurée aussi bien qu'au-dessus de 0° .

Le gaz carbonique ne se combine pas avec la glace. Inversement, au-dessous de 0° , l'hydrate carbonique est stable sous la pression ordinaire, s'il n'est pas en présence d'eau surfondue : autrement dit, il ne se décompose que si l'eau provenant de la décomposition peut prendre l'état liquide.

L'hydrate carbonique ne fond pas : sous l'influence d'une élévation de température, il se détruit en donnant naissance à une dissolution de gaz carbonique et du gaz libre qui conserve l'état gazeux ou se liquéfie suivant la pression exercée.

Les cristaux d'hydrate carbonique sont plus denses que l'eau.

Forme cristalline de l'hydrate carbonique. — Examinés au microscope, dans l'appareil déjà décrit, les cristaux d'hydrate carbonique offrent l'aspect de pyramides à base carrée ou hexagonale, reposant par leur base sur la lame de verre qui les soutient. Formés au sein d'une dissolution de gaz, ils ont l'apparence des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque et sont constitués par trois aiguilles rectangulaires entre elles, se coupant en leurs milieux, et sur lesquelles des aiguilles secondaires viennent parfois s'implanter à angle droit.

Ces cristaux sont sans action sur la lumière polarisée. Ils appartiennent par suite au système cubique.

Dissociation de l'hydrate carbonique. — Les tensions de dissociation de l'hydrate carbonique ont été mesurées par Wroblewski (1). J'ai seulement déterminé la tension à 0°, la tension à - 6° en présence d'eau surfondue et constaté qu'à + 10° la tension était égale à la force élastique du gaz liquéfié. Voici le Tableau des résultats ainsi complétés :

Températures.	Pressions.
* — 6°	6,5 ^{atm}
* 0	12,2
+ 0,48	12,7
2,7	16,7
3,6	17,9
5,3	21,8
6,1	23,3
6,8	26,1
* + 10,0	44,3

La dissociation de l'hydrate carbonique peut également

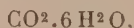
(1) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 212.

se produire par dissolution. Plongés dans une dissolution aqueuse de gaz carbonique, les cristaux d'hydrate se dissolvent, restent intacts, ou s'accroissent suivant que l'eau est saturée de gaz sous une pression inférieure, égale, ou supérieure à la tension de dissociation qui correspond à la température de l'expérience. La loi énoncée pour l'hydrate de protoxyde d'azote s'applique donc aussi à l'hydrate carbonique.

Composition de l'hydrate carbonique. — L'analyse de l'hydrate carbonique a été effectuée de la même manière que celle de l'hydrate de protoxyde d'azote. Voici les résultats obtenus :

Poids de l'eau.	Poids du gaz.	Formule correspondante.
gr 0,73	gr 0,294	$\text{CO}^2.6,07 \text{ H}^2\text{O}$
0,77	0,315	$\text{CO}^2.5,98 \text{ H}^2\text{O}$
0,70	0,290	$\text{CO}^2.5,90 \text{ H}^2\text{O}$
0,615	0,247	$\text{CO}^2.6,08 \text{ H}^2\text{O}$
0,610	0,241	$\text{CO}^2.6,19 \text{ H}^2\text{O}$

J'ai donc admis que la composition cherchée est représentée par la formule simple



semblable à celle de l'hydrate de protoxyde d'azote.

Chaleur de formation de l'hydrate carbonique. — L'étude calorimétrique de l'hydrate carbonique a été faite par les mêmes méthodes que celle de l'hydrate de protoxyde d'azote.

Pour mesurer la chaleur de formation du composé en partant du gaz dissous, j'ai préparé trois tubes presque complètement remplis d'eau chargée de gaz carbonique et munis, comme il a été dit à propos du protoxyde d'azote, d'une tige capillaire sortant du calorimètre et permettant d'amorcer la réaction à distance. J'ai toutefois remplacé par une pesée la mesure du volume du gaz dissous : cette

mesure ne pouvait se faire qu'après toutes les expériences calorimétriques; elle comportait une série d'opérations délicates, et si le moindre accident survenait, toutes les expériences étaient à refaire. L'emploi de la balance permettait d'éviter cet inconvénient. Le tube, plein d'eau, et prêt à être relié aux appareils de compression, était d'abord taré; on le raccordait ensuite, avec un peu de glu marine, au tube de cuivre qui devait amener le gaz comprimé. L'eau ayant été saturée convenablement, le tube était scellé, opération qui peut s'effectuer sans perdre de verre; le fragment resté adhérent au tube de cuivre était chauffé légèrement et détaché, puis lavé à l'alcool pour enlever la glu. Ce fragment étant porté dans la balance avec le tube à dissolution scellé, l'augmentation de poids observée donnait le poids du gaz dissous. Cette opération ne présentait aucune difficulté et offrait plus de garanties d'exactitude qu'une mesure de volume.

Le calcul de la quantité de chaleur absorbée par la formation de l'hydrate s'effectue exactement comme pour l'hydrate de protoxyde d'azote : une partie du gaz dissous se combine à l'eau, et il reste une dissolution saturée sous la tension de dissociation de l'hydrate à 0° ($12^{\text{atm}}, 2$). En se basant sur les résultats publiés par Wroblewski (¹), on trouve que cette dissolution contient 18,75 fois son volume de gaz. D'autre part, l'eau qui se transforme en hydrate absorbe les $\frac{44}{108}$ de son poids de gaz. Soit alors x le poids de l'eau combinée, P le poids d'eau total, P' le poids total du gaz, et π le poids de l'unité de volume de ce gaz, on peut écrire :

$$0,4074074 x + 18,75 \pi (P - x) = P'.$$

De là on déduit aisément x .

Les trois tubes préparés en vue de cette expérience con-

(¹) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1355.

tenaient de l'eau saturée sous des pressions notablement différentes. Cela m'a permis de constater que la chaleur de formation de l'hydrate est d'autant plus grande que le degré de saturation de l'eau est plus élevé. Voici d'ailleurs les résultats obtenus :

Poids de l'eau.....	7 ^{gr} ,46	7 ^{gr} ,035	6 ^{gr} ,95
Poids du gaz.....	0 ^{gr} ,400	0 ^{gr} ,437	0 ^{gr} ,458
Degré de saturation de la dissolution.....	27 ^{vol} ,1	31 ^{vol} ,4	33 ^{vol} ,4
Poids de l'eau combinée....	0 ^{gr} ,3334	0 ^{gr} ,4758	0 ^{gr} ,541
Chaleur dégagée par la fixation de 1 ^{gr} d'eau.....	75 ^{cal} ,9	76 ^{cal} ,4	79 ^{cal} ,2
Chaleur de formation de 1 ^{mol} d'hydrate (grandes calories).....	8 ^{Cal} ,2	8 ^{Cal} ,25	8 ^{Cal} ,55

On voit que la chaleur de formation de l'hydrate est, comme pour celui de protoxyde d'azote, peu différente de la chaleur dégagée par la solidification de l'eau. Elle paraît se rapprocher d'autant plus de cette dernière que l'eau a été saturée de gaz, sous une pression plus considérable.

La chaleur dégagée par la formation de l'hydrate en partant de l'anhydride carbonique gazeux et de l'eau liquide a été déterminée de la même manière que celle de l'hydrate de protoxyde d'azote. Le terme de correction relatif au gaz qui sature, sous la tension de dissociation, l'eau mise en liberté, a été calculé au moyen de la valeur admise pour la chaleur de dissolution du gaz carbonique, soit 5^{cal},6 pour une molécule d'après les expériences de M. Berthelot.

La chaleur dégagée par la fixation de 1^{gr} d'eau a été trouvée égale à 137^{cal},3 — 137^{cal},4 — 139^{cal},2 — 139^{cal},4. La moyenne de ces résultats est 138^{cal},3.

La chaleur de formation d'une molécule d'hydrate est par suite égale à 14^{Cal},9 (grandes calories) et diffère peu

de la chaleur de formation de l'hydrate de protoxyde d'azote.

En résumé, l'hydrate carbonique présente des analogies très étroites avec l'hydrate de protoxyde d'azote : ces deux composés s'obtiennent dans des conditions identiques, présentent la même forme cristalline, la même constitution, la même chaleur de formation, et leurs tensions de dissociation sont du même ordre de grandeur.

CHAPITRE IV.

HYDRATES D'HYDROCARBURES.

ACÉTYLÈNE.

L'histoire de l'hydrate d'acétylène est de tous points semblable à celle des hydrates précédents.

Ce composé a été signalé en 1878 par M. Cailletet ⁽¹⁾. J'ai également indiqué son existence en 1888, sans avoir eu connaissance des expériences faites par l'auteur précédent ⁽²⁾.

Préparation de l'acétylène. — J'ai préparé d'abord l'acétylène en traitant l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique. Mais, même en employant l'acide chlorhydrique très étendu, je n'ai pu éviter la présence, dans le gaz ainsi préparé, d'une petite quantité d'un composé chloré, probablement le chlorure de vinyle. Ce fait a d'ailleurs été déjà signalé ⁽³⁾. L'expérience suivante ne m'a laissé aucun doute à cet égard : un grand flacon est d'abord rempli d'oxygène par déplacement d'air ; un peu d'eau est introduite et promenée sur les parois ; une partie de cette eau est alors essayée par le nitrate d'argent

⁽¹⁾ *Journal de Pharm. et de Chimie*, 4^e série, t. XXVII, p. 89. — *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. XXIX, p. 110.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1602.

⁽³⁾ *Graham Otto's Lehrbuch der anorg. Chem.*, II, 2^e série, p. 757.

et, si le flacon était parfaitement propre, on ne constate la formation d'aucun précipité. On introduit ensuite dans le flacon un tube effilé à l'extrémité duquel brûle une petite flamme d'acétylène à essayer : la flamme prend un vif éclat et la combustion est évidemment complète. Au bout de quelques instants l'eau du flacon est de nouveau traitée par le nitrate d'argent et il se produit alors un précipité bien visible, soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de sodium. Comme l'acétylène avait été certainement débarrassé de gaz chlorhydrique libre avant cet essai, il faut bien admettre qu'il renfermait un composé capable de donner de l'acide chlorhydrique par sa combustion dans l'oxygène.

Pour cette raison la plupart de mes expériences ont été faites avec de l'acétylène préparé, suivant le procédé indiqué par M. Moissan (¹), au moyen du carbure de calcium. Une petite cloche en verre est disposée sur le mercure et remplie de mercure; on y introduit d'abord 50^{cc} d'eau environ, puis, peu à peu, du carbure de calcium en fragments : l'acétylène se dégage aussitôt et peut être recueilli dans des gazomètres à mercure communiquant avec la cloche par l'intermédiaire d'un tube rempli de fragments de potasse.

Le gaz ainsi obtenu est presque totalement absorbable par le réactif cuivreux; sa liquéfaction s'effectue sous une pression presque constante pendant toute la durée de l'opération, et l'examen de ses propriétés physiques ne laisse subsister aucun doute sur l'avantage qu'il y a à se servir du carbure de calcium comme source d'acétylène. Il résulte en effet des mesures faites par M. Ansdell (²) et des miennes (³) que le gaz préparé par le carbure de cal-

(¹) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 501.

(²) *Proceed. of the Roy. Soc. of Lond.*, t. XXIX, p. 209.

(³) *Comptes rendus*, CXX, p. 1262.

cium possède, à la même température, une force élastique maxima plus forte que celle du gaz provenant de l'acétylure cuivreux. Il me suffira de citer les deux exemples suivants :

Acétylène du carbure de calcium.		Résultats publiés par M. Ansdell.	
Température.	Pressions.	Température.	Pressions.
0°.....	26 ^{atm} ,05	0°.....	21 ^{atm} ,53
+ 20°,20.....	42 ^{atm} , 8	+ 20°,15.....	39 ^{atm} ,76

Or toutes les séries de mesures que j'ai effectuées ont donné des résultats concordants, même avec des échantillons de gaz différents : le gaz employé a été purifié comme le protoxyde d'azote ou le gaz carbonique, et, en laissant se vaporiser les deux tiers de l'acétylène liquide en expérience, la force élastique de la vapeur n'a pas varié. Si le gaz liquéfié avait contenu en proportion sensible des produits moins facilement ou plus facilement condensables, l'ébullition aurait évidemment chassé les premiers et concentré les seconds : dans les deux cas la force élastique de la vapeur aurait diminué, ce qui n'a pas eu lieu. Les valeurs que j'ai obtenues pour cette force élastique étant supérieures à celles qu'indique M. Ansdell, il faut admettre que le gaz préparé par l'acétylure cuivreux contient des produits facilement condensables, tels, par exemple, que l'éthylène chloré signalé plus haut.

L'éthylène chloré étant susceptible de former avec l'eau un hydrate à faible tension de dissociation, il était à craindre qu'une quantité notable de cet hydrate ne prît naissance dans un tube renfermant plusieurs grammes d'acétylène comprimé ; il aurait pu résulter de ce fait des erreurs graves dans l'étude des propriétés de l'hydrate d'acétylène.

Je ne crois cependant pas avoir obtenu de l'acétylène parfaitement pur. Le gaz que j'ai préparé a toujours présenté une odeur particulière, rappelant un peu celle de

l'hydrogène phosphoré, et qui n'appartient pas à l'acétylène. L'impureté qui communique au gaz cette odeur spéciale ne doit toutefois s'y trouver qu'en bien faible quantité puisqu'elle ne paraît pas avoir influencé les résultats relatifs à la force élastique maxima du gaz.

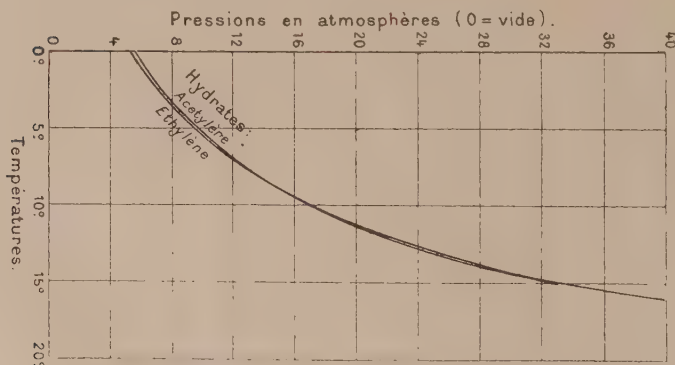
Hydrate d'acétylène. — L'hydrate d'acétylène se forme dans les mêmes conditions que ceux de protoxyde d'azote ou de gaz carbonique. Il est comme eux plus dense que l'eau, ses cristaux offrent les aspects déjà décrits et sont sans action sur la lumière polarisée. Il présente les tensions de dissociation suivantes :

Température.	Pressions.
0.....	atm 5,75
+ 4,6.....	9,4
+ 7,0.....	12,0
+ 9,6.....	16,4
+ 15,0.....	33,0

(Voir fig. 20).

A + 16° la tension de l'hydrate est sensiblement égale à celle du gaz liquéfié humide.

Fig. 20.



L'acétylène ne se combine pas avec la glace, et son

hydrate ne se décompose pas sensiblement sous la pression ordinaire au-dessous de $-0^{\circ},5$, température de fusion de l'eau saturée de gaz.

Sa stabilité est cependant moindre que celle des hydrates précédemment étudiés, et il est nécessaire d'abaisser la température au-dessous de -40° pour éviter toute décomposition de l'hydrate dans un tube ouvert à l'air libre. Au-dessus de -40° et jusqu'à $-0^{\circ},5$ on n'observe d'ailleurs qu'une décomposition extrêmement lente et qui n'offre pas le caractère d'une dissociation, car la réaction inverse, c'est-à-dire la combinaison directe du gaz avec la glace, ne paraît pas être possible. Une tension de dissociation serait facile à constater : vers -1° elle serait voisine de 5^{atm} .

L'analyse de l'hydrate d'acétylène a été faite de la même manière que celle des deux hydrates précédents. Un poids connu d'eau a été enfermé dans un tube scellé avec un excès d'acétylène liquide : l'hydrate a été, pendant sa formation, étendu sur les parois du tube, puis l'appareil a été abandonné pendant quelques jours dans la glace fondante : au bout de ce temps il a été refroidi vers -60° et ouvert. Le gaz non combiné s'est dégagé seul, l'hydrate étant stable sous la pression atmosphérique à -60° .

Le poids du gaz combiné a été déterminé directement au moyen de la balance. Le tube a été, dans ce but, scellé à -60° , puis réchauffé et taré, enfin ouvert de nouveau, à la température de 0° , par fusion de la pointe effilée. Le gaz combiné s'est alors dégagé ; l'appareil a été ensuite fermé et reporté dans la balance. La diminution de poids observée a donné le poids de l'acétylène combiné, moyennant de faibles corrections qui se compensaient en grande partie et pouvaient être négligées.

Le tube fermé à -60° contenait l'hydrate à analyser, plus un volume connu, assez faible d'ailleurs, de gaz à -60° sous la pression ordinaire. Quand il a été fermé à

o° il contenait sensiblement le même volume de gaz sous la même pression mais à o°, plus de l'eau saturée d'acétylène à o° sous la pression atmosphérique : la sursaturation était facilement évitée par agitation et le poids du gaz dissous pouvait se calculer sans peine. La diminution de poids, constatée à la balance, représentait donc le poids du gaz combiné, plus la différence entre les poids du gaz contenu dans le tube à — 60° et à o°, sous la pression ordinaire, moins le poids de l'acétylène resté dissous. Ces deux corrections sont, comme on le voit, de sens contraire; elles atteignaient au maximum 0^{gr},004. Il faudrait encore tenir compte du poids de la vapeur d'eau entraînée : il est toutefois trop faible pour que j'aie réussi à le mesurer; à o°, en effet, la force élastique de la vapeur d'eau est faible et 200^{cc} de gaz saturé de cette vapeur n'en renferment pas 0^{gr},001.

Or, dans mes analyses, le volume de gaz combiné n'atteignait pas 200^{cc}; de plus, il n'était à la pression atmosphérique qu'une fois sorti du tube et ne pouvait se saturer d'eau sous son volume maximum. Pour cette raison, je n'ai tenu aucun compte de l'eau entraînée à l'état de vapeur.

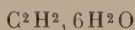
Une analyse a été faite de cette manière, l'hydrate ayant été préparé avec l'acétylène du carbure de calcium. Elle a donné les résultats suivants :

Poids de l'eau dans le vide..	0 ^{gr} ,6303
Poids du gaz combiné.....	0 ^{gr} ,153
Formule correspondante.....	C ² H ² .5,95H ² O

Une deuxième analyse a été faite de même, l'acétylène ayant été préparé par l'acétylure cuivreux :

Poids de l'eau dans le vide...	0 ^{gr} ,5561
Poids du gaz combiné.....	0 ^{gr} ,136
Formule correspondante.....	C ² H ² .5,91H ² O

J'ai admis que la composition de l'hydrate d'acétylène était représentée par la formule simple



semblable à celle des hydrates de protoxyde d'azote et de gaz carbonique.

L'étude calorimétrique de l'hydrate d'acétylène a été faite exactement comme celle de l'hydrate carbonique. Il me suffira, par conséquent, d'indiquer les résultats obtenus sans entrer dans le détail des opérations.

La chaleur de formation de l'hydrate, en partant du gaz dissous, a été déterminée au moyen de deux tubes contenant des dissolutions de gaz faites sous des pressions très différentes. Le calcul du poids de l'hydrate formé exigeant la connaissance de la solubilité de l'acétylène, j'ai mesuré cette dernière comme pour le protoxyde d'azote et sous une pression de 4^{atm}, 70. Le coefficient de solubilité a été trouvé égal à 1,58.

Voici maintenant les résultats obtenus au calorimètre Bunsen :

Poids de l'eau dans le vide.....	6 ^{gr} ,86	11 ^{gr} ,97
Degré de saturation.....	18 ^{vol} ,1	29 ^{vol} ,5
Chaleur dégagée par la fixation de 1 ^{gr} d'eau.....	91 ^{cal} ,3	96 ^{cal} ,0
Chaleur dégagée par la forma- tion d'une molécule d'hydrate.	9 ^{Cal} ,86	10 ^{Cal} ,37

Cette chaleur de formation est plus considérable que celle de l'hydrate carbonique, et, comme pour ce dernier, elle augmente avec la pression sous laquelle a été faite la dissolution.

La chaleur de formation de l'hydrate, en partant de l'eau liquide et de l'acétylène gazeux, a été déterminée comme celle des composés précédemment étudiés. Le résultat brut, donné par le calorimètre, est 140^{cal},3 pour 1^{gr}

d'eau combinée, soit $15^{\text{Cal}}, 1$ pour 1 molécule d'hydrate. A ce résultat, il faut ajouter un terme de correction relatif au gaz qui reste dissous dans l'eau mise en liberté par la décomposition de l'hydrate, chaque gramme d'eau retenant ainsi $9^{\text{cc}}, 04$ de gaz sur $206^{\text{cc}}, 7$ combinés. Or, d'après ce qu'on a vu à propos de l'hydrate de protoxyde d'azote, pour lequel toutes les données nécessaires ont été déterminées, la chaleur de dissolution du gaz sous pression est très sensiblement égale à la différence entre les deux chaleurs de formation de l'hydrate. En retranchant $15^{\text{Cal}}, 1$, valeur approchée de la chaleur de formation cherchée, la moyenne $10^{\text{Cal}}, 1$ des valeurs obtenues précédemment pour la chaleur de formation de l'hydrate à partir du gaz dissous, on aura, par conséquent, une valeur approchée de la chaleur de dissolution de l'acétylène. Le terme de correction peut être alors calculé, il est égal à $2^{\text{Cal}}, 1$ pour 1^{gr} d'eau mise en liberté.

La chaleur de formation de l'hydrate d'acétylène, à partir de l'acétylène gazeux, est, par suite, égale à $142^{\text{Cal}}, 4$ pour 1^{gr} d'eau combinée, soit $45^{\text{Cal}}, 4$ pour 1 molécule d'hydrate. La chaleur de dissolution de l'acétylène sous pression, déduite de ces résultats, serait voisine de $5^{\text{Cal}}, 3$ pour 1 molécule.

ÉTHYLÈNE.

Préparation de l'éthylène. — L'éthylène obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool contient généralement des produits facilement condensables : si on liquéfie le gaz obtenu par ce procédé et qu'on le laisse ensuite se vaporiser à -80° , on constate que, vers la fin de l'expérience, le liquide perd sa mobilité; l'ébullition prend le caractère qu'elle présente avec les liquides visqueux et il reste au fond du tube une petite quantité d'un liquide incolore sirupeux. Ramené à la température ordinaire ce résidu est assez fluide et modérément volatil. Je n'ai pu

obtenir une quantité suffisante de ce corps pour pouvoir en déterminer la nature. Ce n'est certainement pas de l'éther, dont la mobilité est très grande à -80° .

J'ai obtenu le même résultat avec de l'éthylène qui avait traversé plusieurs tubes inclinés, de 1^m de longueur, remplis d'acide sulfurique.

J'ai également essayé, sans succès, de préparer le gaz en faisant passer un courant de vapeur d'éther dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique bouillant à $+165^{\circ}$ (Mitscherlich). L'éthylène préparé par ces procédés renferme toujours un produit facilement condensable qu'on peut mettre en évidence soit comme il vient d'être dit, soit même en faisant passer lentement le gaz dans un tube refroidi à -80° .

L'éthylène préparé par l'action de l'anhydride borique sur l'alcool (Ebelmen) ne laisse au contraire aucun résidu quand, après l'avoir liquéfié, on l'évapore à -80° . Sans même avoir besoin d'être purifié, il est presque entièrement absorbable par le brome et donne à l'eudiomètre des résultats satisfaisants. Son point critique est voisin de $+10^{\circ}$, tandis que celui de l'éthylène, préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, est situé vers $+13^{\circ}$.

En conséquence, j'ai employé dans toutes mes expériences l'éthylène obtenu par l'anhydride borique et l'alcool. Le gaz a été lavé à l'eau et à l'acide sulfurique dans des tubes inclinés de 1^m de longueur, au nombre de quatre, puis emmagasiné dans des gazomètres en verre. De là il se rendait aux gazomètres à mercure en traversant une colonne de potasse en fragments.

Hydrate d'éthylène. — J'ai obtenu cet hydrate pour la première fois en 1888 (¹). Les conditions dans lesquelles il se forme et ses propriétés générales sont semblables à celles des trois hydrates précédents. Il est,

(¹) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1602, et t. CVII, p. 395.

comme eux, incolore, et ses cristaux sont sans action sur la lumière polarisée.

L'éthylène ne se combine pas avec la glace, et, inversement, l'hydrate une fois formé se comporte au-dessous de 0° comme l'hydrate d'acétylène : s'il est en masses compactes et mélangé de glace, il ne se décompose pas, sous la pression ordinaire, d'une manière appréciable; s'il est étalé sur les parois d'un tube de manière à offrir une grande surface, il se décompose lentement si la température n'est pas très basse, mais il n'y a pas dissociation dans ces conditions.

Au-dessus de 0° , l'hydrate d'éthylène présente les tensions de dissociation suivantes :

Températures.	Pressions.
0°	atm 5,50
+ 7,2	12,35
+ 9,6	16,35
+ 12,3	22,80
+ 15	32,85
+ 17	44,80

Voir *fig.* 20.

Ces tensions sont presque identiques à celles de l'hydrate d'acétylène; à 0° , la différence est seulement d'un quart d'atmosphère; au-dessus de 0° , elle est encore plus faible. Les mesures ont été faites avec le même manomètre; par suite, les erreurs qui peuvent résulter d'une graduation imparfaite n'infirmen en rien cette remarquable similitude des propriétés des deux hydrates.

On voit également que l'hydrate d'éthylène existe, sous des pressions modérées, bien au-dessus de la température critique du gaz. Pareil fait se présente avec l'hydrate de formène.

J'ai cherché à établir la composition de l'hydrate d'éthylène en suivant la méthode précédemment employée.

Mais, tandis que les analyses effectuées sur les hydrates précédents conduisaient à des formules généralement voisines d'une formule simple, à moins de $\frac{1}{10}$ de molécule d'eau près, les résultats obtenus dans les nombreuses expériences faites avec l'éthylène se traduisent par des formules variant de $C^2H^4 \cdot 6,5 H^2O$ à $C^2H^4 \cdot 7,7 H^2O$.

N'ayant pu découvrir la cause de cette irrégularité dans les résultats, j'ai renoncé à faire l'analyse de l'hydrate d'éthylène. L'écart considérable qui existe entre les diverses formules obtenues permet de supposer que la combinaison de l'eau avec le gaz n'a été complète dans aucune expérience.

Peut-être la faible solubilité de l'éthylène permettrait-elle d'expliquer que l'hydrate n'ait pu être obtenu exempt d'eau libre.

Si la combinaison n'a été complète dans aucune expérience, le nombre de molécules d'eau contenu dans la formule de l'hydrate d'éthylène est évidemment inférieur au plus faible des nombres obtenus, qui est 6,5. Si l'on remarque maintenant que l'hydrate d'éthylène présente la même forme cristalline que les hydrates précédents, qu'il s'en rapproche encore par ses propriétés générales, que ses tensions de dissociation sont presque identiques à celles de l'hydrate d'acétylène, il paraîtra naturel d'admettre que la constitution de l'hydrate d'éthylène est identique à celle de ces hydrates et que sa composition peut être représentée par la formule $C^2H^4, 6H^2O$.

Cette hypothèse paraît confirmée par les résultats obtenus au calorimètre. Admettant la formule précédente, j'ai mesuré la chaleur de formation de l'hydrate en partant de l'eau liquide et du gaz libre, suivant la méthode déjà décrite.

J'ai ainsi trouvé que 1^{gr} d'eau, en se combinant avec l'éthylène, dégageait 142^{cal}, 5; la chaleur de formation de 1^{mol} d'hydrate est par suite égale à 15^{Cal}, 4 (grandes calories).

L'éthylène étant très peu soluble dans l'eau, il n'y a pas eu lieu de tenir compte de la chaleur qu'aurait absorbée, en se dégageant, le gaz resté dissous dans l'eau mise en liberté.

On voit que la chaleur de formation de l'hydrate d'éthylène, calculée pour la formule $C^2H^4, 6H^2O$, est identique à celle de l'hydrate d'acétylène. Ce fait, joint à la quasi-identité des tensions de dissociation de ces deux composés, rend plus vraisemblable encore la formule admise pour représenter la composition de l'hydrate d'éthylène.

La faible solubilité de l'éthylène ne m'a pas permis de mesurer la chaleur de formation de l'hydrate en partant du gaz dissous.

CHAPITRE V.

ANHYDRIDE SULFUREUX. — CHLORURE DE MÉTHYLE.

Les résultats obtenus dans les recherches précédentes permettent de supposer que les hydrates de gaz constituent une famille de composés tout à fait semblables entre eux par leur constitution, leur forme cristalline, leur mode de formation et leurs propriétés générales. Déjà les hydrates sulfhydrés ont pu être réunis en une famille de ce genre par M. de Forcrand ⁽¹⁾.

En présence de cette hypothèse, les résultats obtenus par divers expérimentateurs avec l'hydrate sulfureux, l'hydrate de chlore, etc., constituaient autant d'objections qu'il fallait ne pas laisser subsister. C'est d'ailleurs pour cette raison que j'ai fait l'étude de l'hydrate carbonique au lieu de celle de l'un des nombreux composés dont la liste figure au début de cet exposé. Pour la même raison, j'ai cru devoir reprendre l'étude des hydrates dont l'analyse

(1) DE FORCRAND, *Thèse de Paris*, 1882; *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXVIII, p. 5.

avait été déjà faite. J'ai choisi l'hydrate sulfureux et l'hydrate de chlorure de méthyle : ces composés avaient quelque chance de différer des hydrates que j'avais étudiés : leurs tensions de dissociation sont très faibles et, de plus, le gaz sulfureux et le chlorure de méthyle se combinent directement avec la glace, contrairement à ce qui a lieu pour le protoxyde d'azote, le gaz carbonique, l'acétylène et l'éthylène.

ANYDRIDE SULFUREUX.

L'anhydride sulfureux, préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le mercure, a été purifié ensuite par distillation, purgé d'air par ébullition et enfermé dans un récipient entièrement en cristal. Le liquide obtenu ainsi était assez pur pour pouvoir être porté, en vase ouvert et sous une couche d'eau, à une température supérieure à $+ 30^{\circ}$, sans entrer en ébullition et sans qu'il s'en vaporisât une quantité appréciable. Cette expérience a pu être prolongée pendant plusieurs heures.

Hydrate sulfureux. — Pour établir la composition de l'hydrate sulfureux, j'ai employé la méthode déjà décrite. J'ai toutefois modifié légèrement la manière d'opérer, à cause de la grande solubilité du gaz et pour éviter la présence, même momentanée, d'une trace d'air, qui eût provoqué la formation d'acide sulfurique. Il est, en effet, à peu près évident que la moindre trace d'acide sulfurique suffira à retenir une quantité d'eau relativement considérable, qui ne pourra se combiner avec le gaz, et l'analyse sera, par suite, défectueuse.

Un tube en verre de quelques centimètres cubes de capacité (environ 6^{cc}) est taré plein d'air, puis avec un peu de mercure pur, qui servira d'agitateur; une certaine quantité d'eau est alors introduite et, pour qu'elle ne renferme pas d'air en dissolution, elle est soumise à l'ébulli-

tion dans le vide; le tube est alors scellé, puis reporté dans la balance avec le fragment de verre détaché, et l'on a ainsi le poids de l'eau, toutes corrections faites. Le tube est ensuite refroidi à -20° ; sa pointe, après avoir reçu un trait de couteau à verre est introduite profondément dans un tube de caoutchouc par lequel se dégage depuis quelques instants un courant de gaz sulfureux. La pointe est brisée au travers du caoutchouc, le gaz pénètre dans le tube et se liquéfie. L'opération terminée, on arrête l'arrivée du gaz, on fait bouillir le liquide condensé et l'on peut alors retirer sans inconvénient le caoutchouc; on scelle ensuite le tube, qui présente à cet effet un étranglement préparé d'avance : on évite ainsi de diriger la flamme du chalumeau sur l'orifice du tube, ce qui introduirait dans son intérieur diverses impuretés. Le tube est alors réchauffé et porté dans la balance avec les deux fragments de verre qui ont été détachés. L'augmentation de poids observée donne le poids d'anhydride sulfureux introduit : aucune correction ne doit être faite, puisque précédemment le tube était vide d'air.

On a ainsi enfermé dans l'appareil des poids connus de mercure, d'eau et d'anhydride sulfureux. L'hydrate est alors formé par refroidissement local, étendu en couche mince sur les parois du tube et laissé pendant quelques jours à 0° en présence de l'excès de gaz liquéfié. Au bout de ce temps, le tube est refroidi simplement à 0° , et sa pointe est ouverte par fusion. Le gaz non combiné s'échappe, mais l'hydrate ne se décompose pas, sa tension de dissociation étant bien inférieure à la pression atmosphérique. Le dégagement gazeux terminé, le tube est fermé par fusion de la pointe. Il contient à ce moment un poids connu de mercure, l'hydrate, dans lequel le poids de l'eau est connu, et la quantité de gaz sulfureux qui le remplit à 0° sous la pression atmosphérique. La diminution de poids observée alors indique combien il est sorti

de gaz et l'on sait, par suite, combien il en reste dans le tube. Il suffit de retrancher le poids de gaz qui remplit le tube à 0°, sous la pression atmosphérique, pour connaître le poids d'anhydride sulfureux combiné. La correction que l'on est ainsi amené à faire ne dépasse pas 0^{gr},010 à 0^{gr},012.

Comme vérification, on peut vider le tube, puis le peser à nouveau : ajoutant, à la diminution de poids observée, le poids de l'air rentré, on a le poids du contenu du tube; retranchant le poids du mercure et, comme précédemment, celui du gaz qui remplit le tube à 0° sous la pression atmosphérique, on a directement le poids de l'hydrate.

J'ai cherché à tenir compte du poids de la vapeur d'eau entraînée par le départ du gaz, en faisant traverser à ce dernier un petit tube à ponce sulfurique. Ayant constaté que l'augmentation de poids de ce dernier atteignait à peine 0^{gr},002, j'ai négligé cette correction un peu incertaine.

Voici les résultats obtenus :

Poids		Total (poids de l'hydrate).	Poids de l'hydrate (par pesée directe).	Formule correspondante.
de l'eau.	du gaz combiné.			
^{gr} 0,970	^{gr} 0,569	^{gr} 1,539	^{gr} 1,544	{ SO ² .6,06 H ² O SO ² .6,00 H ² O
1,092	0,635	1,727	1,726	
1,037	0,613	1,650	»	SO ² .6,01 H ² O
0,889	0,525	1,414	»	SO ² .6,02 H ² O
1,190	»	»	1,875	SO ² .6,18 H ² O

J'ai conclu de ces analyses que la composition de l'hydrate sulfureux pouvait être représentée par la formule simple



semblable à celle des composés précédemment décrits.

Parmi les analyses antérieures aux miennes, on peut laisser de côté celles qui ont été faites à une époque où la dissociation de l'hydrate sulfureux n'était pas connue. On se contentait alors de sécher les cristaux entre deux feuilles de papier buvard, procédé d'autant plus défectueux que l'hydrate se dissociait évidemment en partie pendant l'opération. Un séjour ultérieur des cristaux dans le gaz sulfureux, pendant quelques minutes, était de trop courte durée pour que toute l'eau non combinée pût entrer en combinaison avec le gaz.

Les analyses plus récentes, faites par M. Roozeboom (*loc. cit.*), sont évidemment meilleures, étant faites avec une connaissance assez exacte des propriétés de l'hydrate sulfureux. Toutefois, dans la plupart d'entre elles, la dessiccation des cristaux a dû être insuffisante; l'essorage, par un mouvement de fronde, ne peut enlever complètement l'eau libre, et ce procédé ne saurait évidemment priver de leur eau d'interposition des cristaux de sel marin, par exemple. L'essorage par un courant de gaz sulfureux n'est pas beaucoup meilleur, car les surfaces n'étant pas renouvelées, la combinaison n'aurait pu être complète qu'au bout d'un temps très long. Je rappelle à ce sujet que l'absorption du protoxyde d'azote par l'eau, sous une pression plus de deux fois supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate, n'a pas été complète au bout de quinze jours. Les résultats obtenus indiquent d'ailleurs d'eux-mêmes que le produit analysé devait contenir un excès d'eau, variable d'une expérience à l'autre. Ils ne sont pas, en effet, constants et conduisent à des formules comprises entre $\text{SO}^2.7,337\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^2.7,93\text{H}^2\text{O}$, c'est-à-dire beaucoup moins voisines de la formule admise $\text{SO}^2.7\text{H}^2\text{O}$, que les formules obtenues par moi ne le sont de $\text{SO}^2.6\text{H}^2\text{O}$.

M. Roozeboom a cependant analysé une fois de l'hydrate préparé en laissant séjourner assez longtemps du

gaz liquéfié en présence des cristaux en formation, et la composition du produit obtenu s'est trouvée représentée par la formule $\text{SO}^2.7,034\text{H}^2\text{O}$, très voisine de $\text{SO}^2.7\text{H}^2\text{O}$. L'auteur a conclu de là que la molécule d'hydrate contenait *au moins* 7 molécules d'eau. Il paraît plus légitime de conclure qu'elle en contenait *au plus* 7, ou exactement 7. Il n'est nullement prouvé que toute l'eau avait été nécessairement transformée, et qu'il était inutile de refaire une seconde fois la même expérience. Il est, au contraire, très difficile d'arriver à ce qu'il n'échappe à l'action du gaz qu'une quantité d'eau insignifiante. En outre, si la présence de l'air n'a pas été évitée d'une manière presque absolue dans l'expérience en question, il s'est inévitablement formé de l'acide sulfurique, surtout en présence du corps poreux constitué par l'hydrate; or il suffit d'une bien minime quantité de cet acide pour retenir plusieurs centigrammes d'eau et fausser notablement les résultats.

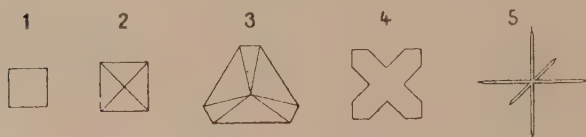
Je crois avoir évité, d'une manière complète, la formation d'acide sulfurique; d'ailleurs j'ai fait, après deux analyses, l'essai immédiat de la solution sulfureuse restée dans le tube, et je n'ai obtenu par les sels de baryum aucun précipité.

En dehors de ces considérations, on peut remarquer qu'au résultat obtenu dans une analyse unique, faite sur l'hydrate préparé au contact du gaz liquéfié, je puis opposer les résultats concordants obtenus dans cinq analyses également faites sur des cristaux qui avaient séjourné dans l'anhydride sulfureux liquide.

La formule que j'ai admise, pour représenter la composition de l'hydrate sulfureux, permet donc de rapprocher ce composé des autres hydrates. On est conduit à la même conclusion par l'examen des cristaux. Ceux-ci offrent en effet, soit au sein de l'eau, soit sur les parois des vases, des formes identiques à celles déjà décrites.

J'indique ici (*fig. 21*) les apparences observées parce qu'avec l'hydrate sulfureux j'ai obtenu toutes les formes qui sont figurées, tandis qu'avec les autres hydrates, l'une d'elles paraissait prédominer pour chacun d'eux. Ainsi, les cristaux d'hydrate de protoxyde d'azote, formés sur les parois des tubes, affectent, le plus souvent, la forme 2; ceux d'hydrate carbonique, la forme 3 et rarement la

Fig. 21.



forme 2. Aucun n'avait donné de cristaux tels que 4. Par contre, au sein de l'eau, tous les hydrates que j'ai étudiés donnent des cristaux semblables à ceux qu'on obtient avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et qui sont figurés sous le n° 5.

Ces cristaux, comme ceux des hydrates précédents, sont absolument sans action sur la lumière polarisée. Ils appartiennent par suite au système cubique et non au système rhomboïdal oblique ou droit comme cela avait été affirmé, sans cependant que l'examen optique en ait été fait, à ma connaissance du moins.

CHLORURE DE MÉTHYLE.

En 1888, nous avons essayé, M. de Forcrand et moi (¹), de faire l'analyse de l'hydrate de chlorure de méthyle par une méthode qui nous paraissait bien préférable à la plupart de celles qu'on avait employées avant nous. Au lieu de chercher à essorer des cristaux plus ou moins imbibés

(¹) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1402.

d'eau, nous nous sommes appliqués à préparer l'hydrate en couche aussi mince que possible, et à laisser la réaction se continuer aussi longtemps qu'il semblerait y avoir absorption. Un poids d'eau assez faible, environ un demi-gramme, a été étalé sur les parois d'une ampoule de 15^{cc} à 16^{cc}, et l'hydrate en formation est resté en contact avec le gaz chlorure de méthyle pendant environ douze heures, à 0° et sous une pression plus de deux fois supérieure à la tension de dissociation. Au bout de ce temps, la pression dans l'appareil paraissait invariable, et l'absorption terminée. Du volume de gaz absorbé, sous une pression connue, par un poids connu d'eau, nous avons déduit la composition des cristaux, ce qui nous a conduit à admettre, pour exprimer cette composition, la formule $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

En présence d'un résultat qui conduisait à attribuer à l'hydrate de chlorure de méthyle une constitution différente de celle des autres hydrates, il était nécessaire de refaire l'analyse de ce composé et de chercher si, dans nos expériences, la présence d'eau non combinée, mélangée à l'hydrate analysé, avait été complètement évitée.

J'ai employé dans mes essais le chlorure de méthyle commercial, en ayant soin toutefois de faire passer les vapeurs sur une grande quantité de pierre ponce mouillée d'eau, puis sur de la ponce sulfurique.

La méthode, suivie pour préparer et analyser l'hydrate, a été la même que pour l'hydrate sulfureux, sauf qu'il n'a pas été nécessaire de faire le vide sur l'eau avant de la peser, puisque la présence d'une trace d'air n'avait ici aucun inconvénient. Une des opérations était ainsi supprimée, et les corrections à faire subir aux pesées devenaient moins importantes; pour avoir le poids de l'eau mise en expérience, il n'était pas nécessaire d'ajouter, au résultat brut donné par la balance, le poids de l'air que contenait le tube, mais seulement celui de l'air déplacé par l'eau. Une réduction semblable portait sur la correc-

tion relative au poids du gaz combiné; en effet, au poids apparent du gaz introduit, il fallait ajouter celui de l'air sorti; du poids apparent de gaz resté dans le tube à la fin de l'expérience, il fallait retrancher le poids du gaz remplissant le tube à 0°, sous la pression ordinaire. Ces deux corrections se détruisaient en partie.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Poids		Formule.
de l'eau.	du gaz combiné.	
^{gr} 0,780	^{gr} 0,363	CH ³ Cl.6,02H ² O
0,937	0,445	CH ³ Cl.5,91H ² O
0,620	0,2895	CH ³ Cl.6,01H ² O
1,224	0,5575	CH ³ Cl.6,16H ² O
0,5365	0,241	CH ³ Cl.6,25H ² O
1,023	0,454	CH ³ Cl.6,32H ² O

L'hydrate de chlorure de méthyle ne paraît donc pas avoir une constitution qui le distingue des précédents, et sa composition s'exprimerait par la formule simple CH³Cl, 6H²O.

Il était à supposer que les cristaux d'hydrate de chlorure de méthyle appartaient au système régulier. Ils sont, en effet, sans action sur la lumière polarisée et présentent, soit dans l'eau, soit sur les parois des vases, les formes déjà décrites. Ils ressemblent surtout aux cristaux d'hydrate de protoxyde d'azote.

Les cristaux d'hydrate de chlorure de méthyle provoquent immédiatement, par leur présence, la cristallisation de l'hydrate de protoxyde d'azote ou de l'hydrate sulfureux. Ce résultat semble confirmer l'hypothèse que ces trois hydrates ont la même constitution.

Il est à peine nécessaire de dire que, pour obtenir l'hydrate de chlorure de méthyle, il ne suffit pas que le gaz ou le chlorure liquide soient mis en présence de l'eau liquide, même au-dessous de 0°. L'agitation, ou un refroidissement

local amenant la congélation, sont nécessaires, et l'agitation doit être très énergique si le tube dans lequel on fait l'expérience est bien lavé. La présence d'un cristal d'hydrate est toujours efficace.

Le rôle de la glace ne se réduit pas ici à celui d'un corps solide ou d'un corps froid : en effet, le chlorure de méthyle se combine directement avec la glace, et l'hydrate formé ainsi peut alors provoquer la combinaison avec l'eau restée liquide; la glace se trouve être, par suite, aussi efficace que l'hydrate lui-même.

Nous avons mesuré, M. de Forcrand et moi ⁽¹⁾, les tensions de dissociation de l'hydrate de chlorure de méthyle au-dessus de 0°, jusque vers + 20°. Je ne les reproduirai donc pas ici.

CHAPITRE VI.

CONSTITUTION DES HYDRATES DE GAZ.

Les recherches dont on vient de voir l'exposé permettent, tout au moins, d'émettre l'hypothèse que les hydrates de gaz, en cela analogues aux hydrates sulfhydrés, forment une classe de composés non seulement semblables par leurs propriétés, mais identiques de constitution et de forme cristalline. Je crois avoir montré, par l'analyse des hydrates de gaz carbonique, de gaz sulfureux, de chlorure de méthyle, que les résultats, obtenus dans les analyses antérieures aux miennes, ne peuvent constituer des objections sérieuses. Remarquons, en effet, que, dans toutes les formules proposées pour exprimer la composition des hydrates, le nombre des molécules d'eau est supérieur à 6. La dessiccation des cristaux ayant probablement toujours été insuffisante, le nombre des molécules

(1) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1357.

d'eau contenues dans les hydrates doit être moindre que tous ceux qu'on a proposés. Le nombre 6 est dans ce cas. Considérons, par exemple, l'hydrate d'hydrogène sulfuré, pour lequel la formule $\text{H}^2\text{S}, 12\text{H}^2\text{O}$, avait été d'abord proposée. L'analyse que M. de Forcrand et moi avons faite de ce composé ⁽¹⁾ nous a conduits à représenter sa composition par la formule $\text{H}^2\text{S}, 7\text{H}^2\text{O}$, déjà voisine de $\text{H}^2\text{S}, 6\text{H}^2\text{O}$. Mais, bien que l'eau en expérience ait été maintenue constamment en présence du gaz et étendue sur une large surface, la durée de l'expérience (douze heures) était insuffisante pour que cette eau fût complètement transformée en hydrate, et la méthode employée, appliquée à l'analyse de l'hydrate de chlorure de méthyle, a donné un résultat inexact. Dans la formule $\text{H}^2\text{S}, 7\text{H}^2\text{O}$, le nombre 7 paraît donc être trop fort. Il semble d'autant plus naturel d'admettre la formule $\text{H}^2\text{S}, 6\text{H}^2\text{O}$, que les cristaux d'hydrate sulfhydrique appartiennent au système cubique, comme l'a montré M. de Forcrand ⁽²⁾, et que leur présence suffit pour provoquer la cristallisation de l'hydrate de protoxyde d'azote. L'expérience se fait en préparant un peu d'hydrate sulfhydrique dans l'une des branches d'un tube en U dont la courbure est occupée par du mercure, l'autre branche contenant de l'eau et du protoxyde d'azote liquide ou comprimé; l'appareil étant maintenu un peu au-dessus de 0°, il suffit de faire passer quelques cristaux d'hydrate sulfhydrique d'une branche dans l'autre, pour que l'hydrate de protoxyde d'azote se forme aussitôt.

En ce qui concerne l'hydrate de chlore, souvent analysé, on peut répéter les mêmes critiques. De plus, on peut remarquer qu'il est bien difficile d'éviter la formation d'un peu d'acide chlorhydrique dans un tube où du

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1402.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXVIII, p. 10.

chlore et de l'eau restent longtemps en présence ; or, il suffira d'une bien faible quantité d'acide chlorhydrique pour retenir un poids relativement grand d'eau qui ne se combinera pas avec le chlore. Au fur et à mesure que l'hydrate se formera, la dissolution chlorhydrique se concentrera par perte d'eau, et, comme l'a montré M. Le Chatelier ⁽¹⁾, la tension de dissociation de l'hydrate augmentera ; quand elle sera égale à la pression exercée par le chlore la réaction s'arrêtera, et il sera inutile de prolonger la durée de l'expérience ; la combinaison ne pourra jamais être complète. Or, toutes les formules proposées, pour représenter la composition de cet hydrate, contiennent plus de 6 molécules d'eau pour une molécule de chlore ; par suite la formule $\text{Cl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ est vraisemblable. A l'appui de cette hypothèse, on peut citer le fait que les cristaux d'hydrate de chlore provoquent, par leur contact, la cristallisation de l'hydrate sulfureux ($\text{SO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$). De même l'hydrate de chlorure de méthyle provoque la formation de l'hydrate de chlore. Ces expériences se font aisément, à 0°, dans de simples tubes à essai. Elles sont analogues aux expériences relatives à la cristallisation des dissolutions sursaturées.

On a, il est vrai, attribué à l'hydrate de chlore une forme cristalline qui ne dériverait pas du système régulier. Mais M. Ditte ⁽²⁾ a observé des octaèdres presque parfaits, et des apparences telles que celles qu'on obtient avec le sel ammoniac. J'ai moi-même observé que les cristaux d'hydrate formés au sein de l'eau présentaient le même aspect que ceux des autres hydrates, et ressemblaient à ceux qu'on obtient dans une dissolution de sel ammoniac qui se refroidit. Enfin, les cristaux d'hydrate de chlore formés, soit dans l'eau, soit sur les parois des tubes, sont

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CI, p. 1484.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. XCXV, p. 1283.

sans action sur la lumière polarisée, et, bien qu'ils aient souvent présenté des formes que je n'avais pas observées avec les autres hydrates, on doit les considérer comme appartenant au système cubique.

L'hydrate que l'on obtient avec l'éthylène chloré est également cubique et ses cristaux ne diffèrent pas, par leur aspect, de ceux de l'hydrate de chlorure de méthyle, ou de l'hydrate de protoxyde d'azote.

Il convient, toutefois, de mettre à part les hydrates d'hydracides, tels que HCl , H^2O et $\text{HCl}, 2\text{H}^2\text{O}$. Ces composés ne paraissent pas pouvoir être comparés aux précédents, bien qu'ils soient dissociables. En particulier, ils sont susceptibles d'exister à l'état liquide. Leur existence n'infirme donc pas l'hypothèse que j'ai émise relativement aux hydrates susceptibles d'exister à l'état solide seulement, et dont le type est l'hydrate de protoxyde d'azote.

Cette réserve faite, j'énoncerai la conclusion suivante :

Les combinaisons dissociables, susceptibles d'exister seulement à l'état solide, formées par l'eau avec divers gaz, sont isomorphes entre elles, cristallisent dans le système cubique, et leur constitution est exprimée par la formule générale



M représentant une molécule du gaz considéré.

CHAPITRE VII.

HYDRATES DE LIQUIDES.

On ne voit pas, *a priori*, pourquoi des corps, liquides dans les circonstances ordinaires, ne seraient pas susceptibles de former avec l'eau des combinaisons analogues aux hydrates de gaz. On sait d'ailleurs que le bromure de méthyle, par exemple, se combine avec l'eau.

Dans cet ordre de recherches il était à craindre de rencontrer des composés dont la tension de dissociation fût supérieure à la force élastique maxima de vapeur des liquides considérés, et cela à des températures à peine supérieures à 0° , ou même déjà à 0° .

Le caractère principal auquel on peut reconnaître qu'il s'est formé un hydrate, à savoir que le corps solide obtenu peut se conserver au-dessus de 0° , pouvait par suite faire défaut.

Mais on a vu, à propos de l'hydrate de protoxyde d'azote, qu'à partir de la température au-dessus de laquelle la tension de dissociation serait supérieure à la force élastique maxima du gaz, on peut encore conserver et former l'hydrate avec l'aide d'un gaz inerte comprimé. En utilisant cette propriété, j'ai pu obtenir sans difficulté un certain nombre d'hydrates de liquides, les conserver jusqu'à la température ordinaire, et constater qu'ils se rapprochaient, par leurs propriétés, des hydrates de gaz.

Chlorure d'éthyle C^2H^5Cl . — L'hydrate de chlorure d'éthyle se forme facilement à 0° dans les mêmes conditions que l'hydrate de chlorure de méthyle; mais s'il n'est en présence que des produits de sa décomposition, il se détruit à quelques degrés au-dessus de 0° , à 4° . Il n'en est plus de même dans une atmosphère de gaz inerte, hydrogène, azote, oxygène ou air. L'hydrate peut alors être conservé, sous pression, bien au-dessus de $+4^{\circ}$. Dans ces conditions on peut l'obtenir de la même manière qu'un hydrate de gaz, par compression suivie de détente par exemple.

L'hydrate une fois formé dans un des gaz précédents, on constate qu'il existe à chaque température une pression au-dessous de laquelle l'hydrate se décompose, au-dessus de laquelle il se reforme, s'il n'a pas été entièrement détruit. Cette pression s'élève avec la température, est indépendante de l'espace offert au mélange de gaz et de

vapeur, pourvu qu'il y ait excès de liquide. Mais elle varie avec la nature du gaz inerte auxiliaire ; à une température donnée, elle est beaucoup plus faible dans l'azote que dans l'hydrogène, et moindre encore dans l'oxygène. Dans l'air les résultats sont à peu près les mêmes que dans l'azote.

Le Tableau suivant permet de comparer l'influence de ces divers gaz :

Températures.	Pressions.		
	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.
	^{atm}	^{atm}	^{atm}
+5°,5.....	23	»	2,5
+6°,0.....	40	»	»
+8°,0.....	»	12	8
+15°,5.....	»	55	38

En dehors de la présence d'un gaz auxiliaire, une pression simplement mécanique exercée sur l'hydrate, en présence d'eau et de chlorure d'éthyle liquide, est sensiblement sans influence sur sa température de décomposition. Sous une pression de 40^{atm}, exercée dans ces conditions, l'hydrate se décompose à +4°,8, comme dans l'air à la pression ordinaire et saturé de vapeur de chlorure d'éthyle.

Les gaz étrangers n'interviennent pas dans la combinaison à l'état de composants ; car, vers 0°, on peut obtenir l'hydrate hors de la présence d'un gaz, et, quand, après l'avoir formé dans un gaz comprimé, on le décompose par diminution de pression, aucune bulle gazeuse ne se dégage des cristaux en décomposition.

Fig. 22.



L'hydrate de chlorure d'éthyle cristallise dans le système cubique, comme les hydrates de gaz. Ses cristaux sont

sans action sur la lumière polarisée; ils offrent les mêmes aspects que les cristaux d'hydrate de protoxyde d'azote ou d'hydrate carbonique (*fig.* 22). J'ajouterai que les cristaux d'hydrate de chlorure d'éthyle provoquent, par leur contact, la cristallisation de l'hydrate sulfureux.

Iodure de méthyle CH_3I . — Un hydrate d'iodure de méthyle a été déjà signalé par M. de Forcrand⁽¹⁾ et, suivant cet auteur, fondrait à -4° . Ce n'est évidemment pas le même composé que j'ai obtenu, et l'hydrate dont il est question ici peut être préparé et conservé, sous la pression ordinaire, jusque vers $+5^\circ$. Dans l'air comprimé on peut le conserver jusqu'à $+18^\circ$, sous une pression de 100^{atm} ; même à cette température, si on le laisse se détruire partiellement, il se reforme rapidement sous une pression de 150^{atm} .

Les cristaux de cet hydrate sont sans action sur la lumière polarisée.

L'hydrate d'iodure de méthyle provoque, par son contact, la cristallisation de l'hydrate de chlorure d'éthyle, de l'hydrate sulfureux et de l'hydrate de protoxyde d'azote.

Chlorure de méthylène CH_2Cl_2 . — Le chlorure de méthylène employé dans ces expériences a été séparé, par distillation fractionnée, du chloroforme qu'il contient généralement. Son point d'ébullition était compris entre $+41^\circ$ et $+42^\circ$.

Le chlorure de méthylène se combine avec l'eau comme les corps précédents, et le composé obtenu se conserve jusqu'à $+2^\circ$ à la pression ordinaire.

Cette température de décomposition n'est pas modifiée par une pression de 40^{atm} exercée sur le chlorure en présence de l'eau.

Dans une atmosphère de gaz inerte, l'hydrate de chlorure de méthylène se comporte comme celui de chlorure

(1) *Comptes rendus*, t. XC, p. 1491.

d'éthyle. L'hydrogène est presque inefficace. Dans l'azote et l'oxygène, on a les résultats suivants :

Températures.		Pressions.	
		Azote.	Oxygène.
		atm	atm
+8°....	{ Destruction des cristaux.....	23	15
	{ Formation rapide des cristaux.	25	18
+15°, 5.	{ Destruction.....	75	55
	{ Formation rapide.....	100	70

Les cristaux d'hydrate de chlorure de méthylène sont sans action sur la lumière polarisée.

Chloroforme CHCl_3 . — L'hydrate de chloroforme a été étudié déjà par MM. Chancel et Parmentier, qui ont pu le conserver en vase ouvert jusqu'à +1°, 6.

Dans l'air comprimé, on peut aisément le conserver et le former jusqu'à la température ordinaire. Ses cristaux sont sans action sur la lumière polarisée et présentent les aspects déjà décrits. Leur contact provoque la cristallisation de l'hydrate de chlore et de l'hydrate sulfureux.

Chlorure d'éthylidène $\text{CH}_3.\text{CHCl}_2$. — L'hydrate de ce composé s'obtient facilement à 0° et un peu au-dessus de 0°, sous la pression ordinaire.

Dans l'air comprimé, sa dissociation peut être observée jusqu'à la température ordinaire sans dépasser 100^{atm}. Ses cristaux sont sans action sur la lumière polarisée. Leur formation est provoquée par le contact des cristaux d'hydrate d'iodure de méthyle.

Éthylène chloré $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$. — L'hydrate d'éthylène chloré peut, comme les précédents, être obtenu et conservé jusqu'à la température ordinaire, dans l'air comprimé. Ses cristaux n'agissent pas sur la lumière polarisée.

Les hydrates des composés suivants ne peuvent être obtenus à 0° sous la pression ordinaire.

Sulfure de carbone CS_2 . — On ne peut obtenir l'hy-

drate de sulfure de carbone à 0° sous la pression ordinaire : on ne l'obtient pas davantage sous une pression de 75^{atm} exercée mécaniquement sur l'eau et le sulfure ; mais il se forme facilement entre 0° et $+1^{\circ}$ dans l'air comprimé à 50^{atm} . Une congélation partielle de l'eau suffit pour amorcer la réaction. Par élévation de température, les cristaux se décomposent sans dégager de gaz ; l'air n'intervient donc pas dans la composition du produit formé dans ces conditions.

Dans l'azote, les cristaux d'hydrate de sulfure de carbone se détruisent à 0° sous une pression de 50^{atm} . Ils se reforment rapidement, si l'on élève la pression à 60^{atm} ; à $+1^{\circ}$, ils se détruisent sous 60^{atm} .

Dans l'oxygène, les cristaux se décomposent à 0° , si la pression descend au-dessous de 32^{atm} , et se reforment à 40^{atm} ; à $+7^{\circ}$, ils se détruisent au dessous de 80^{atm} .

On voit que, pour le sulfure de carbone, comme pour le chlorure d'éthyle, la pression mécanique est inefficace pour obtenir l'hydrate, et la pression exercée par l'oxygène comprimé produit beaucoup plus d'effet que celle exercée par de l'azote.

Chlorure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$. — La liqueur des Hollandais donne, dans l'air comprimé, un hydrate qui peut être conservé jusqu'à $+18^{\circ}$, sous une pression de 100^{atm} . Cet hydrate ne peut être conservé au-dessus de 0° sous la pression ordinaire.

Iodure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$. — L'hydrate d'iodure d'éthyle peut être conservé dans l'azote jusqu'à $+8^{\circ}$ sous une pression de 100^{atm} .

Bromure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$. — Une pression de quelques amosphères suffit pour obtenir, dans l'azote, l'hydrate de ce composé. On peut facilement le conserver jusqu'à $+13^{\circ}$ sans dépasser 60^{atm} .

Tétrachlorure de carbone CCl^4 . — Dans l'azote comprimé, l'hydrate de tétrachlorure de carbone se détruit

+14° au-dessous de 45^{atm} et se reforme rapidement si la pression s'élève à 60^{atm}.

Les hydrates que j'ai obtenus avec les liquides volatils paraissent donc offrir une grande ressemblance avec les hydrates de gaz. La forme cristalline s'est montrée la même que pour ceux-ci, dans tous les cas où j'ai pu observer les cristaux au microscope.

On les obtient dans les mêmes conditions que les hydrates de gaz; mais à quelques degrés au-dessus de 0°, et même souvent à 0°, ils possèdent une tension de dissociation supérieure à la pression que peut exercer sur eux la vapeur du liquide, et se comportent comme le fait, au-dessus de +12°, l'hydrate de protoxyde d'azote. Il est alors nécessaire, pour obtenir ces hydrates, d'avoir recours à l'emploi d'un gaz auxiliaire inerte.

CHAPITRE VIII.

ROLE DES GAZ ÉTRANGERS DANS LES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION.

Les gaz inertes paraissent intervenir dans la dissociation des hydrates, non par la pression mécanique qu'ils exercent, mais par l'action dissolvante qu'ils possèdent vis-à-vis des liquides, et qui est d'autant plus considérable qu'ils sont plus fortement comprimés.

Cette action dissolvante peut être aisément mise en évidence avec le brome, et cela à la température ordinaire. Il suffit de refouler de l'air comprimé, jusqu'à atteindre 200^{atm} ou 300^{atm}, dans un tube étroit, en cristal, contenant une goutte de brome à la partie inférieure. L'atmosphère du tube, à peine teintée quand celui-ci était plein d'air à la pression ordinaire, présente bientôt une coloration très marquée. On voit d'abord se former, au-dessus du liquide, une couche de vapeur très dense et assez fortement colo-

rée. En inclinant le tube, cette couche s'étale et se diffuse; de nouvelles vapeurs se forment, et, au bout de quelques instants, la coloration de la masse gazeuse devient uniforme. On arrive au même résultat en laissant le tube immobile, et attendant un certain temps. A 350^{atm} , dans un tube de 1^{mm} , 5 de diamètre, et à la température ordinaire, la coloration produite par la vapeur de brome est aussi forte que dans un tube de 9^{mm} à 10^{mm} de diamètre, contenant de l'air saturé de brome et à la pression ordinaire. S'il est permis de juger de la densité de la vapeur de brome d'après la coloration qu'elle présente, cette vapeur posséderait ainsi, dans l'air à 350^{atm} , une densité six fois plus forte que dans l'air à la pression ordinaire. On peut rendre ces phénomènes très apparents, par effet de contraste, en enfermant, dans des tubes scellés, une petite quantité de brome et de l'air, soit à la pression ordinaire, soit à une pression de 200^{atm} ou 300^{atm} .

Les résultats sont à peu près les mêmes dans l'oxygène que dans l'air. Dans l'hydrogène, le phénomène est beaucoup moins marqué.

Il est donc permis de dire que les gaz comprimés peuvent véritablement dissoudre une certaine quantité de brome qui vient s'ajouter, à l'état gazeux, à la vapeur saturée normale, et dont le poids peut être, sous le même volume, plusieurs fois supérieur à celui de cette vapeur.

Ce qui précède permet d'expliquer les particularités présentées par la dissociation des hydrates, et cela d'une manière d'autant plus directe que le brome donne précisément un hydrate analogue aux composés qui viennent d'être décrits.

Pour rester dans le domaine des faits observés, laissons de côté la pression inconnue que peut exercer un corps amené à l'état gazeux par dissolution dans un gaz comprimé et considérons seulement sa densité. Remplaçons également la notion de *tension de dissociation* par celle

de *densité de dissociation*. Nous dirons ainsi que la décomposition, en vase clos, du carbonate de calcium, par exemple, s'arrête quand le gaz dégagé possède, à une température donnée, une densité déterminée. Aucune raison, en effet, n'oblige à supposer que la pression mécanique, exercée par le gaz dégagé, est la cause qui limite le phénomène chimique. L'expression proposée exprime simplement le résultat de l'observation et permet de réunir dans un énoncé commun les lois qui régissent la dissociation par voie sèche du carbonate de calcium et la dissociation aqueuse du sulfate mercurique.

Or, la densité de dissociation d'un hydrate de gaz ou de liquide croît, avec la température, plus rapidement que la densité maxima soit du gaz, soit de la vapeur du liquide. Pour la plupart des hydrates, les deux densités deviennent égales entre elles, à une certaine température Θ . Au delà de ce point, le phénomène chimique de la dissociation paraît donc devoir être interrompu par cette circonstance particulière que les vapeurs dégagées par la décomposition de l'hydrate se liquéfieront avant d'avoir pu atteindre la densité de dissociation. Cette température Θ correspond à $+12^\circ$ pour l'hydrate de protoxyde d'azote, à $+4^\circ$ pour celui de chlorure d'éthyle, à $+6^\circ$ pour l'hydrate de brome.

Faisons maintenant intervenir un gaz inerte, l'air par exemple. Une certaine quantité de liquide, variable avec la pression, se dissoudra dans ce gaz, et la densité de dissociation pourra ainsi être atteinte, ou même dépassée, au-dessus de la température Θ . Dans ces conditions, l'hydrate pourra exister; sa formation et sa décomposition s'observeront, à une température donnée, en faisant varier la pression du gaz auxiliaire et, par suite, la densité du fluide dissous dans ce gaz.

Il est probable que la densité de dissociation varie suivant une loi qui ne présente pas de discontinuité à la température Θ . Quant à la pression totale, elle est en partie

exercée, au-dessus de Θ , par le gaz auxiliaire et ne peut être assimilée à une tension de dissociation.

La pression à laquelle il faut comprimer le gaz auxiliaire pour permettre à la densité de dissociation de s'établir doit évidemment être d'autant plus forte que la température s'élève davantage au-dessus de Θ . Elle doit également varier, à une température donnée, avec la nature du gaz employé. C'est en effet ce qui a lieu pour tous les hydrates étudiés, et en particulier pour l'hydrate de brome. Dans l'air comprimé, l'hydrate de brome se conserve jusqu'à $+18^\circ$ sans qu'il soit nécessaire de dépasser 150^{atm} . Déjà, à la pression de 1^{atm} , l'air produit un effet sensible, et permet de conserver l'hydrate jusqu'à $+7^\circ$ environ. Avec l'hydrogène, au contraire, dans lequel le brome est beaucoup moins soluble que dans l'air, il faut atteindre 200^{atm} pour pouvoir conserver l'hydrate jusqu'à $+9^\circ$. Dans l'un et l'autre gaz, on peut d'ailleurs observer la décomposition et la formation de l'hydrate en faisant varier la pression.

La température Θ n'existe pas pour les hydrates de formène et d'éthylène. Les températures critiques de ces gaz sont en effet atteintes avant que les densités de dissociation de leurs hydrates ne soient devenues égales aux densités des vapeurs saturées correspondantes. La densité d'un gaz au-dessus de son point critique pouvant croître sans limite avec la pression, la densité de dissociation pourra toujours être réalisée.

CHAPITRE IX.

CONCLUSIONS.

Dans l'ensemble de ces recherches, je suis arrivé aux résultats suivants :

1° J'ai signalé l'existence de plusieurs nouveaux hydrates de gaz, dont quelques-uns possèdent, même à 0° , de fortes tensions de dissociation.

2° J'ai montré qu'un certain nombre de corps, liquides dans les circonstances ordinaires, forment avec l'eau des combinaisons cristallisées analogues aux hydrates de gaz.

3° L'étude de la dissociation de ces divers hydrates m'a conduit à reconnaître que, dans certains cas, la présence d'un gaz étranger pouvait n'être pas sans influence sur les phénomènes de dissociation et permettait d'observer encore ces phénomènes au delà de la limite qui paraissait devoir leur être assignée par les propriétés des corps réagissants. J'ai utilisé constamment cette influence des gaz étrangers dans la recherche des hydrates de liquides.

4° L'examen détaillé des propriétés de quelques hydrates m'a permis d'émettre cette hypothèse très simple que tous les composés de ce genre forment une classe de corps ayant même constitution et présentant des propriétés analogues, parfois presque identiques. J'ai montré, sur trois exemples, que les résultats obtenus dans les analyses antérieures aux miennes n'infirmait nullement cette hypothèse.

5° Cette manière de voir est confirmée par le fait que les nombreux hydrates soumis à l'examen micrographique ont invariablement présenté la même forme cristalline.

Dès le début de mes recherches, j'ai rencontré, comme beaucoup d'autres, des difficultés expérimentales très grandes, même dans l'étude des composés à faibles tensions. Pour écarter ces difficultés, j'ai dû construire des appareils de recherche permettant de manier commodément les gaz comprimés et liquéfiés et de réaliser toutes les manipulations nécessaires soit à l'étude de leurs hydrates, soit à celle de leurs propriétés physiques.

L'installation expérimentale a été complétée par la construction de deux modèles de manomètres répondant à des besoins différents; j'ai, de plus, indiqué et mis en pratique une méthode générale de graduation des manomètres.

J'ai enfin établi une méthode calorimétrique applicable à l'étude thermochimique de tous les hydrates de gaz. Dans un but pratique, j'ai modifié quelques-unes des dispositions du calorimètre Bunsen et montré dans quelles conditions on pouvait obtenir, avec cet instrument, des résultats précis et concordants.

Vu et approuvé :

Paris, le 31 mars 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 mars 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

ÉTUDE

DES

GAZ LIQUÉFIÉS.

INTRODUCTION.

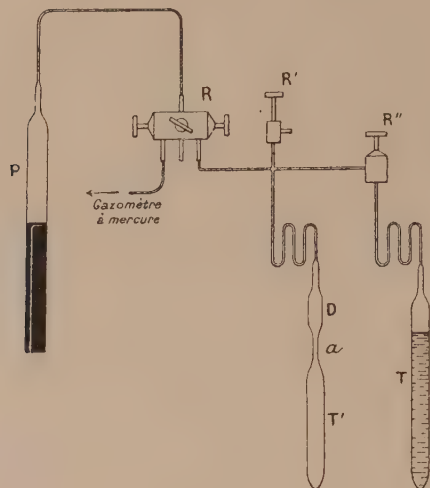
La plupart des gaz peuvent être amenés, par un traitement chimique, à ne contenir, comme impuretés, que des corps tels que l'azote, l'hydrogène, ou l'air. On peut les en débarrasser par le traitement physique suivant :

Au moyen de la pompe à mercure P (*fig. 1*) et du robinet de distribution R, décrits dans l'*Étude expérimentale des hydrates de gaz*, le gaz à étudier, puisé dans un gazomètre à mercure, est refoulé et liquéfié dans un tube T, en cristal, soudé à la canalisation C. Le liquide obtenu est ensuite soumis à une ébullition prolongée, et les vapeurs, chassées dans l'atmosphère par R', entraînent la majeure partie des gaz permanents dissous.

Le liquide purifié est alors distillé dans un second tube T', où l'on se propose d'étudier ses propriétés, et dont la forme dépendra de la nature des expériences à faire. Un petit tube desséchant D est, au besoin, intercalé entre T et T'. Les premières portions de gaz liquéfié servent à laver les parois du tube T' et sont rejetées ; puis le remplissage a lieu, presque complet, suivi d'une longue ébullition qui chasse les dernières traces d'air. L'opération

est arrêtée quand le tube T' ne contient plus que la quantité de liquide que l'on veut conserver.

Fig. 1.



Il est souvent utile de donner au tube T', après remplissage, une indépendance complète, et, pour cela, de le sceller. A cet effet, un étranglement extrêmement fin est préparé à l'entrée du tube, en *a*. Cet étranglement peut être aisément obturé par une très petite quantité de cire que l'on fond au moment voulu. Le tube T' est ensuite séparé des appareils et scellé au chalumeau.

J'ai ainsi obtenu du protoxyde d'azote, de l'anhydride carbonique et de l'éthylène très purs. Beaucoup d'autres gaz peuvent être traités de même.

Protoxyde d'azote. — Le gazomètre à mercure était remplacé par une bouteille en fer contenant le protoxyde liquéfié commercial (1). Avant d'arriver aux tubes T et T'

(1) Le protoxyde d'azote liquide employé a été préparé pour ces recherches par M. Duflos, pharmacien à Paris. Il était exempt de vapeurs acides.

le gaz traversait, sous pression, de longues colonnes de potasse, de ponce sulfurique, de potasse fondue.

Anhydride carbonique. — L'anhydride carbonique, puisé à l'état de vapeur dans les récipients industriels, traversait, avant d'arriver aux tubes T et T', de l'acide chromique mouillé d'acide sulfurique, du bicarbonate de sodium mouillé, de la ponce sulfurique. Dans quelques expériences, le premier tube T contenait du bicarbonate de sodium.

Éthylène. — L'éthylène préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ou l'éther contient, en petite quantité, un produit facilement condensable que le traitement physique précédent permet de mettre en évidence. En effet, l'éthylène ainsi préparé, liquéfié, puis évaporé vers -80° , bout vers la fin de l'opération comme un liquide visqueux, et laisse un faible résidu liquide, sirupeux à -80° , assez volatil à la température ordinaire. On voit ainsi que le traitement physique permet de purifier l'éthylène par une véritable distillation fractionnée.

Mais on peut obtenir de l'éthylène exempt de produits facilement condensables en traitant l'alcool par l'anhydride borique (Ebelmen). C'est le mode de préparation que j'ai constamment employé.

Les gaz liquéfiés, ainsi purifiés, ne contiennent pas d'eau ni de matières grasses, l'appareil de compression ne comportant ni raccords, ni cuirs gras. On vient de voir, à propos de l'éthylène, que la présence de produits facilement condensables serait aisée à constater. Quant aux gaz difficilement liquéfiables, air, azote, hydrogène, formène, ils ont été éliminés presque complètement et les liquides obtenus sont comparables comme pureté à de l'eau bouillie.

Il serait évidemment illusoire de chercher à analyser les gaz soumis au traitement précédent. Un essai d'absorption par la potasse, fait sur l'anhydride carbonique sortant du

premier tube T, a laissé sur 140°C de gaz un résidu d'environ 1^{mmc} . En considérant ce résultat comme rigoureux, le volume d'air dissous dans le gaz liquéfié serait environ $\frac{4}{300}$ du volume du liquide.

L'anhydride carbonique liquide purifié peut être amené à la pression ordinaire à 0° , dans un tube de 8^{mm} de diamètre, sans entrer en ébullition. A l'état de vapeur, il se liquéfie en totalité, si la pression dépasse de quelques centimètres de mercure la force élastique maxima de vapeur. Le même fait a été vérifié avec le protoxyde d'azote.

PREMIÈRE PARTIE.

MESURE DES FORCES ÉLASTIQUES MAXIMA DES GAZ LIQUÉFIÉS.

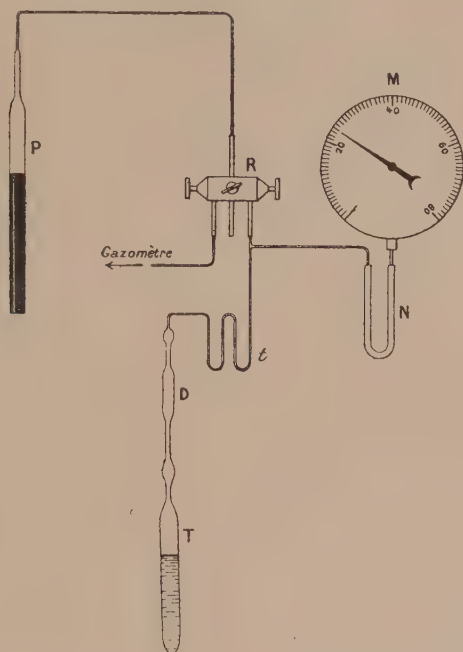
La mesure de la force élastique maxima de vapeur d'un gaz liquéfié s'effectue sans difficulté au moyen de l'appareil précédent, légèrement modifié (*fig. 2*).

La méthode employée consiste à mettre le tube T, contenant le gaz liquéfié et purifié par ébullition, en rapport avec le manomètre M, et à laisser la force élastique maxima s'établir, soit par vaporisation, soit par condensation.

Le manomètre M a 24^{cm} de diamètre. Mais la capacité de son tube élastique est réduite à moins d'un centimètre cube de la manière suivante : le tube est rempli d'oléonaphte bouilli dans le vide. Ce liquide reçoit les pressions par l'intermédiaire d'une colonne de mercure contenue dans un tube de fer N de 4^{mm} de diamètre. De cette manière, les gaz ne sont pas en contact avec l'oléonaphte, qui les dissoudrait, et l'espace qui leur est offert se réduit à la partie non remplie de mercure du tube N. Ce volume varie peu, la dilatation du tube manométrique sous l'influence de la pression étant négligeable vis-à-vis de son volume.

Ce manomètre a été étalonné au moyen du manomètre à azote décrit dans l'*Étude expérimentale des hydrates de gaz*.

Fig. 2.



Marche d'une expérience. — Le tube T est d'abord presque complètement rempli de gaz liquéfié (8°C à 10°C). On purifie ce liquide par ébullition et les vapeurs de plus en plus pures qui se dégagent servent à purger d'air les tubes de communication, la pompe P et la partie N du manomètre. Cette dernière constituant un tube sans issue, le gaz impur qu'elle contient peut être chassé peu à peu par quelques détentes, ou mieux en y faisant parvenir par distillation un peu de liquide qu'on laisse ensuite se vaporiser.

L'expérience montre que les résultats deviennent con-

stants à partir du moment où le liquide contenu en T est réduit aux deux tiers ou à la moitié du volume initial. On remplit alors de gaz sous pression la partie P de la pompe, on isole celle-ci du tube, et l'on procède aux mesures.

Le tube T étant maintenu à une température constante, plus haute par exemple que pendant les opérations précédentes, la pression s'élève peu à peu, de plus en plus lentement. Aussi est-il nécessaire d'activer la vaporisation par agitation. Sans cette précaution, la force élastique maxima, dès qu'elle est un peu considérable, met longtemps à s'établir. Avec l'anhydride carbonique, à 0° , il peut être nécessaire d'attendre plus d'une heure.

Quand la pression est constante, on note sa valeur, puis on refoule dans le tube T une partie du gaz contenu dans la pompe. Si l'expérience a été bien conduite, la pression, après s'être élevée, reprend exactement sa valeur initiale.

La pression ainsi observée est évidemment égale à la force élastique maxima du liquide à la température de l'expérience.

Réalisation des températures. — La température 0° a été obtenue au moyen de glace pilée lavée à l'eau distillée et mouillée. L'eau améliore beaucoup le contact thermique, et, dans la glace ainsi préparée, le mercure d'un calorimètre Bunsen reste fixe, ce qui prouve que la température obtenue est bien 0° .

Les températures supérieures à 0° ont été réalisées au moyen d'un bain d'eau de 12^{lit} à 15^{lit} .

Au-dessous de 0° , le chlorure de méthyle a été employé jusqu'à -60° . La température désirée était obtenue et maintenue par l'emploi d'un courant d'air.

Les basses températures ont été réalisées avec des mélanges de neige carbonique et de chlorure de méthyle, contenus dans un tube de 35^{mm} de diamètre argenté extérieurement, entouré d'une enceinte métallique, et protégé par un espace vide d'air contre l'apport de chaleur

par convection. Un courant d'air permettait d'amener la température jusqu'au delà de -90° et de la maintenir constante. Le mélange, abandonné à lui-même, mettait plusieurs heures à se réchauffer de -90° à -40° , ce qui permettait de faire une série de mesures sans le renouveler.

Les températures supérieures à -28° ont été mesurées avec un thermomètre à mercure gradué en $\frac{4}{5}$ de degré. Les basses températures ont été évaluées avec un thermomètre à toluène Baudin, comparable au thermomètre à hydrogène jusqu'à -75° et gradué par extrapolation au delà de ce point. Cet instrument a donné des indications sensiblement exactes dans le protoxyde d'azote et l'éthylène bouillant sous la pression ordinaire.

La méthode que je viens de décrire m'a paru préférable à celle qui consiste à enfermer le gaz, sous la pression ordinaire, dans un tube où on le comprime jusqu'à le liquéfier. La réduction considérable de volume qu'il faut faire subir au gaz, pour l'amener à l'état de vapeur saturée, accroît, dans une forte proportion, l'influence des traces d'air contenues dans le gaz, ou provenant des parois du tube, ou apportées par le mercure qui sert à effectuer la compression. Ce procédé ne peut guère convenir qu'à des gaz tels que l'anhydride carbonique, qu'il est aisé de préparer très pur, avec des appareils peu compliqués, et en grande quantité. Il ne peut, d'ailleurs, être employé avec des gaz dans lesquels le mode même de préparation introduit des gaz étrangers. C'est le cas du protoxyde d'azote.

Par la méthode que j'indique, on se débarrasse aisément des gaz difficilement liquéfiables provenant de la préparation, et aussi de l'air. Il convient de remarquer, à ce sujet, que la proportion d'air contenue dans un gaz donné dépend beaucoup de la dimension des vases employés. Il y a donc tout intérêt à ne manier ces gaz qu'après avoir réduit leur volume, autant que possible, en les liquéfiant.

La présence, dans le gaz étudié, d'impuretés facilement condensables est facile à constater; elle se traduit par un abaissement progressif de la force élastique de vapeur quand on laisse le liquide se vaporiser presque complètement à très basse température. C'est ce qui se passe pour l'éthylène, préparé par l'acide sulfurique et l'alcool; à -80° , la pression descend presque à zéro avant que tout le liquide ait été vaporisé.

RÉSULTATS.

Anhydride carbonique. — Le Tableau suivant met les résultats obtenus en regard de ceux qui ont été publiés par M. Amagat (¹) :

Tempé- ratures.	Pressions (0 = vide).	Résultats de M. Amagat.
°	atm	atm
-79 (solide).....	1,0	»
0.....	34,25	34,3
+10.....	44,35	44,2
+15.....	49,90	50,0
+20.....	56,30	56,3

La divergence entre les résultats atteint au plus $0^{\text{atm}},15$; la graduation du manomètre peut donc être considérée comme sensiblement exacte.

Protoxyde d'azote. — J'ai obtenu avec le protoxyde d'azote des pressions sensiblement inférieures à celles qui ont été données par Faraday et Regnault.

Tempé- ratures.	Pressions (0 = vide).
°	atm
0.....	30,75
+ 5.....	34,8
+ 8.....	37,4
+12.....	41,2
+16.....	45,3
+20.....	49,4

(¹) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1093.

Éthylène. — Le Tableau suivant se rapporte à l'éthylène préparé par l'action de l'anhydride borique sur l'alcool. Le point critique de ce gaz est voisin de $+10^{\circ}$.

Tempé- ratures.	Pressions (0 = vide).
	atm
$-104,0$	1,0
$-85,0$	2,85
$-80,0$	3,55
$-60,0$	7,5
$-40,0$	14,3
$-30,0$	18,7
$0,0$	40,2
$+6,0$	46,1
$+9,5$	49,5
$+9,9$	50,1

Acétylène. — Aux résultats qui précèdent, j'ai ajouté ceux relatifs à l'acétylène préparé par le carbure de calcium; le gaz ainsi obtenu n'est pas absolument pur, à en juger par son odeur alliée, mais il a cependant donné des résultats très constants.

Tempé- ratures.	Pressions (0 = vide).
	atm
$-90,0$ (acétyl. solide)...	0,69
$-85,0$ » ...	1,0 (point d'ébullition normal).
$-81,0$ (point de fusion).	1,25
$-70,0$ (acétyl. liquide)..	2,22
$-60,0$	3,55
$-50,0$	5,3
$-40,0$	7,7
$-23,8$	13,2
$0,0$	26,05
$+5,8$	30,3
$+11,5$	34,8
$+15,0$	37,9
$+20,2$	42,8

L'acétylène cristallisé est plus dense que l'acétylène liquide et est sans action sur la lumière polarisée.

A l'air libre, l'acétylène liquide se solidifie par évaporation.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES CRITIQUES.

CHAPITRE I.

COMPARAISON ENTRE LA THÉORIE ET L'EXPÉRIENCE.

La théorie de la liquéfaction des gaz, établie par Andrews, présente un caractère de remarquable simplicité, mais s'applique à un cas idéal et suppose écartées toutes les influences perturbatrices, telles, pour n'en citer qu'une, que celle de la pesanteur. Ce que l'expérience permet d'observer est souvent fort différent de ce qu'on serait tenté de prévoir d'après la théorie.

Considérons, par exemple, un tube Natterer renfermant, à la température ordinaire, environ la moitié de son volume d'anhydride carbonique liquide. Disposons ce tube verticalement dans un bain d'eau maintenu à $+32^{\circ}$ ou $+33^{\circ}$, et observons ce qui va se passer. Suivant la théorie d'Andrews, nous devons voir le niveau du liquide changer de place, puis, s'il n'atteint pas l'une ou l'autre extrémité du tube, ce niveau doit disparaître à un certain moment, le contenu du tube devenant alors absolument homogène.

De plus, le niveau du liquide ne pourra être observé jusqu'au point critique que si le tube contient un poids d'anhydride carbonique rigoureusement déterminé pour un tube donné.

Quand on en vient à l'expérience, on constate que les

choses se passent tout autrement. Le niveau du liquide change fort peu de place, puis, à une certaine température, se transforme en une couche de transition dont l'épaisseur atteint bientôt plusieurs millimètres, et dans laquelle il est manifeste que la densité varie d'une manière continue. Cette couche devient de moins en moins visible quand la température s'élève, mais il faut un temps assez long pour que le tube paraisse rempli d'une matière homogène. Il n'est, du reste, pas nécessaire, pour observer ces phénomènes, de disposer d'un tube dont le remplissage ait été fait avec une exactitude parfaite; le poids de matière contenu dans un tube donné peut varier presque du simple au double sans que les résultats soient sensiblement modifiés.

M. Gouy ⁽¹⁾ a montré, il est vrai, qu'en agitant fréquemment le tube de Natterer dans le bain destiné à l'échauffer, et le retournant plusieurs fois bout pour bout avant toute observation, on se rapprochait beaucoup du phénomène théorique. En particulier, le poids de matière contenu dans le tube doit être alors compris entre des limites assez resserrées si l'on veut pouvoir observer le niveau jusqu'au point critique. M. Gouy a, de plus, montré que si ces limites n'étaient pas confondues, comme cela devrait être, on pouvait expliquer complètement ce fait dans l'hypothèse d'Andrews en tenant compte de l'influence inévitable de la pesanteur ⁽²⁾.

J'ai, d'autre part, établi qu'à la température critique, la densité d'un liquide devient égale à celle de sa vapeur ⁽³⁾.

Mais, bien qu'il soit possible de se rapprocher du cas théorique, les phénomènes décrits plus haut n'en existent pas moins. Diverses hypothèses ont été proposées pour les expliquer. L'une d'elles, entièrement opposée à la théorie

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1289.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXV, p. 720, et t. CXXI, p. 201.

⁽³⁾ *Journal de Physique*, 3^e série, t. III.

d'Andrews, présente par cela même un intérêt considérable et a été le point de départ de nombreuses expériences. Suivant cette hypothèse, l'état liquide existerait encore au delà de la température de disparition du ménisque de séparation, et la vaporisation continuerait à se produire au-dessus de ce point. Mais le liquide deviendrait alors soluble dans sa vapeur, et la transformation du ménisque en une zone de transition s'expliquerait sans difficulté.

Cette théorie, due à Jamin ⁽¹⁾, a été reprise, modifiée et complétée par MM. Cailletet et Colardeau ⁽²⁾; leurs conclusions sont les suivantes :

« 1° La température critique d'un gaz liquéfié n'est pas celle où ce liquide se vaporise totalement d'une façon brusque, dans l'espace qui le renferme : l'état liquide persiste au delà de cette température ;

» 2° Ce n'est pas non plus la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité ;

» 3° C'est la température où un liquide et l'atmosphère gazeuse qui le surmonte deviennent susceptibles de se dissoudre mutuellement et en toutes proportions, en formant, après agitation, un mélange homogène » (*Annales, loc. cit.*, p. 278).

Avant de proposer une explication quelconque des phénomènes critiques, il est nécessaire de rechercher ce qu'il y a de fondé dans l'hypothèse de la persistance de l'état liquide, puisque celle-ci suffit à expliquer les phénomènes observés.

Cette hypothèse est basée, en particulier, sur l'expérience suivante :

1° Dans un tube de volume invariable sont enfermées

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1448, et t. XCVII, p. 10. — *Journal de Physique*, 2^e série, t. II, p. 393.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1280. — *Journal de Physique*, 2^e série, t. VIII, p. 389. — *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XVIII, p. 269.

successivement des quantités de plus en plus grandes d'eau ou d'anhydride carbonique. La température est ensuite élevée progressivement et l'on mesure les pressions développées. Au-dessous d'une certaine température T , les résultats obtenus se traduisent graphiquement par une courbe unique : au-dessus de T , la courbe se partage en un faisceau qui diverge de part et d'autre de la tangente terminale.

De cette expérience, les auteurs ont déduit les conclusions suivantes (*Annales, loc. cit.*, p. 272) :

« Si au point critique il y a vaporisation totale, c'est-à-dire disparition complète du liquide, la vapeur cesse d'être saturée et, à partir de ce moment, on n'a plus qu'un gaz fortement comprimé, qui se dilate en vase clos; la courbe correspondant à sa dilatation ne doit pas prolonger celle de la vapeur saturée. De plus, cette nouvelle courbe doit toujours être la même, quelle que soit la quantité de liquide contenue dans le tube au moment de la vaporisation totale, puisqu'à ce moment le liquide, se réduisant en vapeur dans l'espace qu'il occupait, produit dans toute la longueur de ce tube une matière homogène jouissant toujours de toutes les propriétés d'un gaz renfermé dans le volume total sous la pression critique.

» Au contraire, admettons que l'état liquide persiste : la vaporisation devra se continuer au delà du point critique, la vapeur restant saturée jusqu'à l'épuisement complet du liquide. Dans ce cas, la seconde partie de la courbe ne devra pas toujours être la même; elle s'élèvera d'autant plus rapidement que la masse du liquide existant dans le tube au moment du point critique sera plus grande. »

Dans la première partie de ce raisonnement les auteurs considèrent comme évident que, si la vaporisation est totale au point critique, la pression, à ce moment, doit être égale à la pression critique, quelle que soit la densité. Ils admettent ensuite que, si l'on dépasse la température

critique, la pression du gaz qui se dilate ne dépendra que de sa température et de sa pression initiale; celle-ci étant toujours la même, à chaque température ne correspondra qu'une seule pression. De là cette conclusion que l'état gazeux serait caractérisé par une courbe de pressions *unique*, contrairement au résultat de l'expérience.

Cette manière de raisonner oblige à prêter à l'état gazeux des propriétés qui ne sont pas ordinairement considérées comme étant celles des gaz. Appliquons, en effet, le raisonnement à un gaz convenablement choisi, l'oxygène, par exemple; si, au-dessus de la température critique ($-118^{\circ},8$), l'état gazeux, en supposant qu'il s'établit, est caractérisé par une courbe unique, en prolongeant cette courbe jusqu'à la température ordinaire, on arrive à cette conséquence qu'à la température ordinaire la pression exercée par l'oxygène ne dépend pas de la densité de celui-ci, mais seulement de sa température. Or on est bien obligé d'admettre qu'à $+15^{\circ}$ l'oxygène, comprimé ou non, est un gaz, et, d'autre part, dans les expériences relatives à la compressibilité des gaz ⁽¹⁾, on n'a jamais constaté que la pression fût, pour un gaz donné, indépendante de la densité, même pour des pressions capables d'amener l'oxygène gazeux à posséder, à $+17^{\circ}$, une densité double de celle de l'oxygène liquide à $-118^{\circ},8$.

On voit par là qu'il n'est pas légitime de dire que l'état gazeux a pour caractéristique une courbe de pressions *unique*, comme il faudrait l'admettre pour pouvoir conclure qu'au point critique il ne succède pas à l'état liquide.

Tous les résultats relatifs à la compressibilité des gaz conduisent, au contraire, à affirmer qu'à une température donnée, dans un tube donné, la pression exercée par un gaz dépend du poids de ce gaz contenu dans le tube: pour une série de poids différents, on aura autant de pressions

(1) AMAGAT, *Comptes rendus*, t. C, p. 633, et t. CVII, p. 521.

distinctes, et, faisant maintenant varier la température, autant de courbes de pressions différentes, c'est-à-dire précisément le résultat de l'expérience.

On ne pourrait dire que l'état gazeux peut être caractérisé par une courbe unique que s'il s'agissait d'un état pseudo-gazeux, ne jouissant pas de toutes les propriétés d'un gaz, état qui ferait place à l'état gazeux ordinaire à une seconde température critique, analogue à la température de dissociation physique imaginée par M. de Heen ⁽¹⁾. MM. Cailletet et Colardeau ne font pas cette hypothèse, et il n'y a d'ailleurs pas lieu de la faire, car cela reviendrait à imaginer un état de la matière doué de propriétés telles qu'elles permettent de nier son existence.

Examinons maintenant si l'hypothèse de la persistance de l'état liquide, telle qu'elle est établie, conduit à des conséquences conformes aux résultats de l'expérience, ainsi qu'il résulterait de la seconde partie du raisonnement cité plus haut.

Considérons encore un tube dans lequel nous introduirons successivement des poids de liquide de plus en plus grands; admettons, avec les auteurs de cette expérience, que la vaporisation continue au delà du point critique, *la vapeur restant saturée jusqu'à complet épuisement du liquide*, et étudions ce qui se passera quand on élèvera progressivement la température.

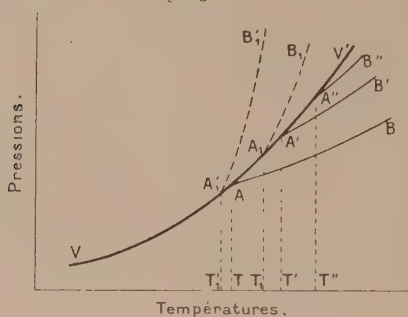
Supposons qu'il y ait d'abord peu de liquide : tant que ce liquide ne sera pas épuisé, la pression variera avec la température suivant une loi représentée par un fragment VA (*fig. 3*) de la courbe VV' des forces élastiques de vapeur. A une certaine température T, correspondant au point A, tout le liquide étant vaporisé, la vapeur cessera d'être saturée et la pression croîtra moins rapidement que si la saturation se maintenait, puisqu'il faudrait com-

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XXV, p. 695.

primer la vapeur pour la maintenir saturée; à partir du point A, la courbe changera donc d'allure et se dirigera suivant une ligne telle que AB, située tout entière au-dessous de VV'.

Avec un poids de liquide un peu plus grand que le précédent, l'épuisement du liquide ne se produira qu'à une

Fig. 3.



température supérieure à T, soit T' : la première partie de la courbe se confondra avec VV' jusqu'en A' cette fois; la seconde partie sera, comme précédemment, une ligne telle que A'B'.

Répétant le même raisonnement pour tous les poids de liquide considérés, nous aurons des résultats toujours semblables, se traduisant sur la figure par une série de courbes AB, A'B', A''B'', etc., toutes situées au-dessous de VV', les points A, A', A'', ... correspondant aux températures pour lesquels l'épuisement du liquide est complet.

Or, ces résultats s'obtiennent bien, en effet, quand toutes les températures T, T', T'', ... sont inférieures à la température critique, c'est-à-dire quand l'état liquide est certainement possible. Mais il n'en est plus de même si l'on dépasse cette température. Les courbes secondaires partent sensiblement d'un même point et divergent de

part et d'autre de la tangente terminale à la courbe des vapeurs saturées, au lieu d'être toutes situées du même côté.

Ainsi les résultats sur lesquels est fondée l'hypothèse de la persistance de l'état liquide ne sont pas ceux qu'on est amené à prévoir dans cette hypothèse et que l'on obtient quand on est certainement en présence d'un liquide.

M. Angelo Battelli ⁽¹⁾, tout en admettant la persistance de l'état liquide, explique de la manière suivante l'existence des courbes secondaires situées au-dessus de la courbe principale VV' : partant de ce principe que le liquide serait, au point critique, soluble dans sa vapeur, il suppose que les molécules liquides, ainsi en suspension dans la vapeur, sont susceptibles d'exercer sur les parois des vases une pression qui vient s'ajouter à la force élastique de la vapeur saturée.

Cette hypothèse ne paraît toutefois basée que sur le fait qu'elle est destinée à expliquer, et, même en l'admettant provisoirement, il resterait encore à rendre compte de cet autre fait, que les positions des points A, A', A'', telles que les donne l'expérience, sont extrêmement voisines. Cela ne résulte pas de la théorie en question, telle qu'elle est établie.

L'hypothèse d'Andrews rend, au contraire, parfaitement compte des faits observés. Considérons, en effet, le réseau d'isothermes de l'anhydride carbonique, par exemple, représenté (*fig. 4*) et construit au moyen des Tableaux de M. Amagat ⁽²⁾. Pour faciliter le raisonnement, au lieu d'un tube unique renfermant successivement des poids de matière différents, imaginons qu'un poids constant de matière soit contenu successivement dans des tubes de volumes de plus en plus petits. L'ex-

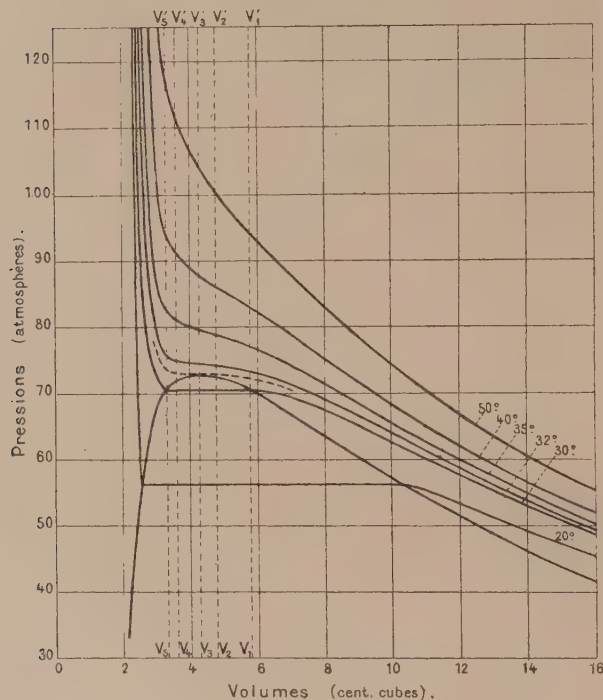
⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIX, p. 400.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 446.

périence qui consiste à mesurer, à diverses températures, les pressions développées, se traduira graphiquement en menant les lignes d'échauffement à volume constant $V_1 V'_1$, $V_2 V'_2$, $V_3 V'_3$, $V_4 V'_4$, $V_5 V'_5$.

En raison de l'inflexion assez allongée de l'isotherme critique, ces lignes V_4 , V_2 , ... rencontreront cette isotherme à des hauteurs peu différentes. L'écart est déjà

Fig. 4.

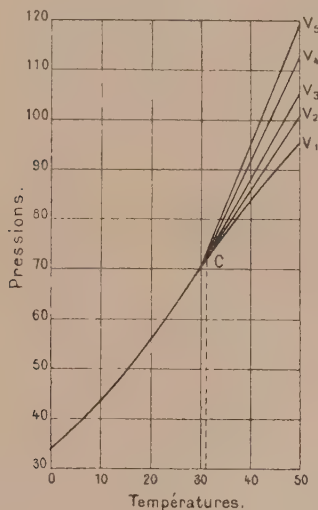


peu sensible pour les volumes V_4 et V_5 ; cependant le liquide occupe, à la température ordinaire, les 67 centièmes du tube V_5 et les 28 centièmes seulement de V_4 : de plus, à partir de $+30^\circ$ le niveau aura atteint, dans ces tubes, l'une des extrémités, avant, par conséquent,

que les phénomènes critiques n'aient lieu. La différence de pression sera beaucoup moindre encore dans les tubes V_2 , V_3 , V_4 , respectivement remplis de liquide aux 39, 45, 60 centièmes de leurs volumes. Pour ces trois tubes, l'écart total de pression, du premier au troisième, sera seulement de $0^{\text{atm}},6$ à $+32^\circ$. D'ailleurs, dans les cinq tubes, la pression est la même à $+30^\circ$.

Ces résultats sont exprimés également par la *fig. 5*, déduite de la *fig. 4* : on voit que les cinq courbes sont

Fig. 5.



situées, conformément à l'observation, de part et d'autre de la tangente terminale à la courbe de saturation, et qu'elles partent presque du même point sur le dessin; tout au moins il en est bien ainsi pour les trois courbes intérieures.

Si nous considérons maintenant que, dans une expérience réelle, la sensibilité du manomètre est finie, il devient évident que dans des tubes tels que V_2 , V_3 , V_4 ,

remplis très diversement, les pressions paraîtront, au point critique, absolument égales entre elles. Il en sera encore de même un peu au-dessus de ce point, jusqu'au moment où l'écart augmentant suffisamment deviendra appréciable au manomètre. Les courbes divergentes ne se sépareront donc, dans la pratique, qu'un peu au-dessus de la température critique, et d'autant plus près de celle-ci que le manomètre sera plus sensible. L'égalité des pressions au point critique sera d'ailleurs assurée par l'intervention de phénomènes dont il sera question plus loin (Chap. IV).

C'est seulement dans le cas où toutes les causes perturbatrices seraient écartées, et où l'on emploierait un manomètre infiniment sensible, que les courbes seraient déjà séparées à la température critique, même pour des volumes infiniment voisins, et partiraient, deux par deux, de points différents situés sur la courbe de vapeur saturée.

En résumé, la négation de l'existence de l'état gazeux au-dessus de la température critique conduit à des conclusions difficiles à défendre, et l'hypothèse d'Andrews rend aisément compte des résultats de l'expérience qui a servi de base à la théorie de la persistance de l'état liquide.

CHAPITRE II.

EXISTENCE D'UNE DENSITÉ UNIQUE AU POINT CRITIQUE.

Jamin admettait qu'à la température critique, un liquide, sans changer pour cela d'état, possédait la même densité que sa vapeur saturée, et qu'il en était encore de même aux températures supérieures.

L'hypothèse opposée a été soutenue par MM. Cailletet et Colardeau (*loc. cit.*). Les auteurs se basent sur l'expérience suivante :

Dans un tube en forme d'O allongé, dont la courbure inférieure est occupée par de l'acide sulfurique, une cer-

tainé quantité de gaz liquéfié (anhydride carbonique) est introduite, et le liquide est réuni dans l'une des branches. Le tube étant porté dans un bain d'eau à une température suffisamment élevée pour que le ménisque s'efface complètement, la dénivellation de l'acide sulfurique, très considérable au début de l'expérience, diminue notablement, mais ne s'annule pas. Refroidissant alors l'appareil, la condensation se fait en majeure partie dans la branche où était d'abord le liquide.

Ces résultats, impossibles à interpréter dans l'hypothèse d'Andrews, constituent un argument en faveur de la persistance de l'état liquide, bien qu'il reste à expliquer pourquoi il y a condensation dans la branche où est le liquide, si ce dernier n'a pas changé d'état.

M. de Heen (¹) a également observé l'inégalité de condensation avec un tube en U renversé, dont l'une des branches contenait de l'éther.

L'auteur rend compte de ces résultats en admettant qu'à une température donnée il peut exister une infinité de vapeurs saturées, et aussi de vapeurs surchauffées sous la même pression, de densités différentes, par suite de la diffusion de *molécules liquidogéniques* dans la vapeur formée de *molécules gazogéniques*. M. de Heen explique ainsi pourquoi, en 1886, MM. Cailletet et Mathias ont trouvé qu'au point critique un liquide et sa vapeur avaient même densité, alors qu'en 1889 MM. Cailletet et Colardeau ont obtenu un résultat opposé.

Mais les hypothèses de M. de Heen ne se prêtent que difficilement à la discussion.

J'ai répété l'expérience du tube en O avec le protoxyde d'azote et avec l'anhydride carbonique purs, dans des tubes scellés de 4^{mm} à 4^{mm},5 de diamètre intérieur sur

(¹) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, 62^e année, 3^e série, t. XXIV, p. 278.

35^{cm} à 40^{cm} de hauteur. Deux de ces tubes, remplis de protoxyde d'azote, contenaient l'un du mercure, l'autre de l'acide sulfurique. Un autre tube, contenant de l'acide sulfurique, a été rempli avec de l'anhydride carbonique. Les résultats ayant été les mêmes dans les trois cas, je décrirai seulement l'expérience relative à l'anhydride carbonique, corps dont la température critique est connue très exactement (31°,4) [M. Chappuis (1)].

L'anhydride carbonique liquide ayant été rassemblé dans l'une des branches du tube en O, celui-ci a été plongé dans un bain d'eau de 12^{lit} maintenu à + 31°,7, soit 0°,3 au-dessus de la température critique.

La dénivellation de l'acide sulfurique, voisine de 8^{cm} au début de l'expérience, s'est annulée complètement au bout d'une vingtaine de minutes.

Par refroidissement dans un bain d'eau à température uniforme, inférieure de quelques degrés à la précédente, il s'est produit dans les deux branches des condensations identiques et simultanées. Le phénomène débute par la formation d'un nuage bleu dont la lumière est fortement polarisée; ce brouillard peu visible se transforme brusquement en un nuage blanc brillant, ce qui permet de constater facilement la simultanéité de condensation dans les deux parties du tube. La résolution de ce nuage se fait pareillement dans les deux branches et donne progressivement naissance à deux colonnes liquides qui ont à chaque instant la même hauteur.

L'égalité de condensation a pu être également constatée dans un tube en U renversé dont la courbure était capillaire sur une longueur de 20^{cm}. La durée de l'expérience était toutefois un peu plus grande qu'avec le tube en O.

L'égalité de condensation dans le tube en U renversé

1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 976.

n'avait pas encore été observée, à ma connaissance du moins, à l'époque à laquelle j'ai réussi à l'obtenir ⁽¹⁾.

Ces résultats sont entièrement conformes à l'hypothèse d'Andrews, mais ils le sont également à l'hypothèse de Jamin. D'autre part, il est certain que MM. Cailletet et Colardeau ont observé une inégalité de densité dans le tube en O et que M. Battelli ⁽²⁾ a constaté une inégalité marquée de condensation dans un tube en U renversé à courbure étroite. Il est donc nécessaire, avant toute conclusion, d'expliquer les faits observés antérieurement à mes expériences, et de montrer que ces faits ne sont pas en contradiction avec les idées d'Andrews. C'est pourquoi je reviendrai sur ces diverses expériences, dans le Chapitre IV de cet exposé.

CHAPITRE III.

EXPÉRIENCES SUR L'ANHYDRIDE CARBONIQUE COLORÉ PAR L'IODE.

Les expériences de MM. Cailletet et Colardeau sur l'anhydride carbonique coloré par l'iode ont donné des résultats qui semblent justifier clairement l'hypothèse de la persistance de l'état liquide. Voici, en effet, ce que les auteurs précédents ont observé ⁽³⁾ :

1° En liquéfiant de l'anhydride carbonique dans un tube contenant de l'iode déposé sur les parois, le liquide seul se colorait en dissolvant l'iode;

2° En élevant la température au-dessus de $+31^{\circ}$, la coloration, après disparition du ménisque, persistait dans la région primitivement occupée par le liquide, mais ne se répartissait pas dans toute la masse; elle se diffusait seulement sur une hauteur de quelques millimètres, la partie supérieure du tube restant complètement incolore,

(1) *Journal de Physique*, 3^e série, t. III.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIX, p. 416.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XVIII, p. 271 et 279.

bien que, dans cette partie, la vapeur fût en présence d'iode solide;

3° En comprimant à 100^{atm}, en présence d'iode, l'anhydride carbonique dans un tube chauffé à + 40°, on obtenait un fluide uniformément coloré;

4° Le spectre d'absorption du fluide coloré s'est montré constamment semblable à celui de l'iode dissous, et non à celui de l'iode gazeux.

Il résulterait de ces expériences que l'anhydride carbonique gazeux ne dissout pas l'iode. Par suite, la seconde observation démontrerait qu'au-dessus de + 31°, l'état liquide persiste, puisqu'il existe encore un fluide coloré. Cette observation conduirait également à admettre qu'au-dessus de + 31° le liquide se diffuse dans sa vapeur.

De la troisième observation il faudrait conclure qu'à + 40°, l'anhydride carbonique peut exister à l'état liquide, puisque la masse comprimée se colore et que l'iode serait insoluble dans la vapeur. Cette observation établirait également qu'à + 40°, le liquide et sa vapeur peuvent se dissoudre réciproquement.

Le résultat de l'examen spectroscopique semble également confirmer l'hypothèse de la persistance de l'état liquide.

En présence de conséquences aussi logiques, il était nécessaire de reprendre ces expériences, mais en évitant d'opérer en présence de mercure, dans un tube fixe presque capillaire, et sur quelques centigrammes de matière.

J'ai préparé d'abord un tube Natterer renfermant de l'anhydride carbonique pur et sec, coloré par de l'iode. Le tube avait 5 à 6^{mm} de diamètre intérieur et son volume était tel que le niveau du liquide, quand on avait soin d'agiter ce dernier, atteignait la partie inférieure du tube vers + 31°, c'est-à-dire un peu au-dessous de la température critique. J'ai obtenu avec ce tube les résultats suivants :

A la température ordinaire, le liquide est beaucoup plus coloré que sa vapeur : celle-ci l'est toutefois très sensiblement sous l'épaisseur observée, ce qui prouve qu'elle dissout l'iode.

En élevant progressivement la température, et agitant fréquemment le liquide afin d'assurer l'uniformité de la température et de renouveler les surfaces de contact entre ce liquide et sa vapeur, on observe que la coloration de la vapeur augmente aux dépens de celle du liquide; à $+ 31^{\circ}$, les deux colorations ne diffèrent plus d'une manière appréciable. A moins d'admettre qu'au-dessous du point critique, et même à la température ordinaire, l'anhydride carbonique liquide peut se mélanger avec sa vapeur, on doit nécessairement conclure que l'anhydride carbonique en vapeur dissout l'iode et que vapeur et liquide ont, à $+ 31^{\circ}$, des propriétés déjà peu différentes, bien qu'à cette température il y ait encore un niveau.

Les choses se passent autrement quand on élève la température du tube au-dessus de $+ 31^{\circ}, 4$, sans l'agiter. Dans ce cas, le niveau du liquide change à peine de position, et s'efface lentement quand on dépasse le point critique. Dans cette expérience, la coloration de la vapeur n'augmente pas; même à $+ 35^{\circ}$, l'iode reste localisé dans la partie du tube primitivement occupée par le liquide, et tend seulement à se diffuser peu à peu dans toute la masse. C'est à peu près le résultat obtenu par MM. Cailletet et Colardeau.

L'expérience suivante fournit l'explication du phénomène précédent, et montre en même temps que l'anhydride carbonique gazeux dissout très facilement l'iode solide.

L'iode, dissous en totalité dans l'anhydride carbonique liquide, est précipité de sa dissolution par refroidissement à $- 40^{\circ}$ et se dépose sur les parois de la moitié inférieure du tube. Celui-ci est alors retourné : le dépôt d'iode se trouve maintenant en contact avec la vapeur seulement,

et le liquide reste faiblement teinté. Dans ces conditions, le tube est échauffé progressivement, en évitant toute agitation. On observe alors que la vapeur carbonique se colore peu à peu au contact de l'iode et arrive bientôt à être beaucoup plus colorée que le liquide. En même temps, les vapeurs qui se dégagent du liquide légèrement teinté sont tout à fait incolores et forment, au-dessus du niveau, une couche bien visible qui va se diffusant dans la vapeur violacée située au-dessus d'elle. Au-dessus du point critique, cette couche n'existe plus, ce qui semble indiquer qu'il n'y a plus alors de vaporisation. Puis la coloration se diffuse peu à peu de la partie supérieure du tube vers la partie inférieure, dont la coloration est restée faible, puisqu'il n'y avait pas d'iode en contact avec le liquide.

Cette expérience montre que la vapeur carbonique peut facilement dissoudre l'iode solide, et il serait difficile d'invoquer ici la diffusion du liquide dans sa vapeur, puisque le tube n'est pas agité, comme cela avait lieu dans la première expérience; en second lieu, on a l'explication de ce fait qu'en chauffant de l'anhydride carbonique liquide coloré par l'iode, la vapeur qui le surmonte ne se colore pas si l'on n'agit pas, ou si cette vapeur n'est pas en contact avec de l'iode. On vient en effet de voir que les vapeurs qui se dégagent du liquide coloré ne présentent pas de coloration sensible, elles n'entraînent donc pas avec elles l'iode dissous dans le liquide et ne peuvent, par suite, accroître la coloration de la partie supérieure du tube. On voit également qu'à partir du point critique, la vaporisation paraît terminée.

Remarquons en passant que, par refroidissement, l'iode se sépare de l'anhydride carbonique. Ce phénomène est comparable à la cristallisation, par refroidissement, d'un sel dissous dans l'eau.

L'examen spectroscopique n'a montré, dans aucun cas,

les cannelures caractéristiques de l'iode gazeux. Aussi ai-je cru devoir faire à ce sujet une dernière expérience avec un tube de Natterer de 8^{mm} de diamètre intérieur, contenant assez peu d'anhydride carbonique pour qu'au-dessus de $+25^{\circ}$ il n'y ait plus de liquide dans le tube, que l'on ait agité ou non son contenu. Au-dessus de $+25^{\circ}$ le tube ne contenait donc que du gaz carbonique fortement comprimé, à l'état de vapeur non saturée.

Dans ce tube, le gaz carbonique se colorait notablement au contact de l'iode, la coloration augmentait quand la température s'élevait, mais le spectre d'absorption s'est montré, comme dans le tube précédent, tout à fait exempt des cannelures qui caractérisent l'iode gazeux, et semblable au spectre de l'iode dissous dans l'anhydride carbonique liquide. Les cannelures caractéristiques s'observent au contraire très bien dans un tube ne contenant que de l'air à la pression ordinaire, et de l'iode, et que l'on chauffe jusqu'à ce qu'il présente la même teinte que le tube plein de gaz carbonique.

Il faut donc admettre que l'iode qui colore le gaz carbonique comprimé s'y trouve à un état analogue à celui qu'il possède quand on le dissout dans un liquide. L'absence des cannelures qui caractérisent le spectre de l'iode vaporisé par la chaleur ne permet donc pas de conclure que l'anhydride carbonique peut conserver l'état liquide au-dessus de la température critique.

Quant au fait que, dans un tube préalablement chauffé à $+40^{\circ}$, du gaz carbonique comprimé à 100^{atm}, en présence d'iode, se colore uniformément, ce résultat s'explique aisément par la solubilité de l'iode dans le gaz carbonique comprimé.

CHAPITRE IV.

SUR LES EFFETS DE MIRAGE ET LES DIFFÉRENCES DE DENSITÉ
QU'ON OBSERVE DANS LES TUBES DE NATTERER.

Les expériences décrites dans les Chapitres II et III établissent qu'il est possible et probablement normal d'obtenir, à la température critique et au-dessus, un fluide homogène dans les tubes Natterer. Mais ces expériences ne rendent pas compte des phénomènes anormaux signalés au début de cet exposé, et que l'on observe en général.

Ce sont ces phénomènes que je vais chercher à expliquer dans ce Chapitre, et cela sans faire appel à l'hypothèse de la persistance de l'état liquide, sans invoquer non plus, avec M. de Heen, l'existence de molécules liquidogéniques susceptibles de se diffuser dans la vapeur saturée et d'en modifier la densité.

Parmi les causes qui peuvent produire des inégalités de densité et de condensation dans les tubes de Natterer, on peut admettre la présence, dans le gaz en expérience, d'impuretés diverses, en particulier de l'air. La plupart des gaz considérés comme purs contiennent au moins quelques millièmes d'air en volume; si on liquéfie un semblable mélange, on aura un liquide contenant au moins son volume d'air dissous, c'est-à-dire 40 fois plus que n'en contient l'eau ordinaire.

Si l'on enferme un liquide aussi impur dans un tube de Natterer, l'air se répartira inégalement dans le tube quand on le chauffera, étant chassé du liquide par l'ébullition de celui-ci. Au-dessus du point critique, même si la température est uniforme, le contenu du tube ne sera pas homogène. De là des inégalités notables de condensation par refroidissement, si l'on n'a pas attendu que la diffusion ait uniformisé la composition du mélange gazeux.

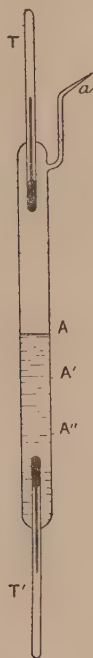
La présence d'une petite quantité d'eau constituera

également une cause perturbatrice des phénomènes normaux.

Toutefois, les principaux phénomènes que l'on observe sont peu différents avec les tubes Natterer ordinaires et avec des tubes contenant de l'anhydride carbonique liquide renfermant seulement $\frac{4}{300}$ de son volume d'air. Il fallait donc chercher une autre explication.

Pour pouvoir étudier de près ce qui se passe à l'intérieur d'un tube Natterer pendant qu'on l'échauffe, j'ai fait construire par M. Chabaud un tube Natterer muni de deux

Fig. 6.



thermomètres intérieurs soudés au tube lui-même. L'appareil est représenté *fig. 6*. Le diamètre intérieur du tube est de 8^{mm}, sa longueur de 20^{cm}. Cette disposition permet

de suivre la marche des températures du liquide et de sa vapeur.

Le gaz employé a été l'éthylène préparé par l'action de l'anhydride borique sur l'alcool et purifié. Sa température critique, voisine de $+10^{\circ}$, pouvait être facilement maintenue constante ainsi que les températures un peu supérieures.

Le tube a été rempli de telle sorte qu'à $+9^{\circ},25$ tout le liquide fût vaporisé, quand on avait soin d'agiter le tube. De cette manière aucune incertitude ne subsistait relativement à l'état physique de l'éthylène au voisinage immédiat du point critique.

La correction de pression relative aux thermomètres a été évaluée en maintenant l'appareil à des températures connues 0° , $+10^{\circ}$, $+15^{\circ}$, et notant les indications des instruments quand elles étaient devenues invariables.

Les expériences suivantes ont été ensuite effectuées :

I. L'appareil a été refroidi à 0° , puis plongé dans un bain d'eau de 12 litres, maintenu à $+11^{\circ}$ et agité par un courant d'air. Ainsi que cela se passe en général, le niveau du liquide, situé en A vers le milieu du tube, est resté sensiblement fixe, puis s'est transformé en une couche de transition. Ce n'est qu'au bout de plus d'une demi-heure que la masse fluide est devenue sensiblement homogène.

Pendant ce temps, les indications des thermomètres, identiques au début, se sont progressivement écartées de 1° environ, puis se sont rapprochées lentement pour redevenir concordantes au bout de plus d'une demi-heure. Un tube semblable au précédent, mais ne contenant que de l'eau, prend au contraire en six à sept minutes la température du bain.

Dans l'air à $+18^{\circ}$, le réchauffement de l'appareil donne lieu à un écart encore plus grand, soit 3° , entre les températures des deux thermomètres, et cet écart ne s'annule complètement qu'au bout de plusieurs heures.

II. Pour éviter toute erreur provenant d'un fonctionnement irrégulier des thermomètres, le tube a été retourné bout pour bout, pendant que les thermomètres étaient en désaccord, mais au-dessus de la température critique. La masse fluide dense qui entourait le thermomètre froid est descendue sur le thermomètre chaud, le faisant baisser instantanément de plus d'un demi-degré.

III. Pour pouvoir placer le réservoir d'un thermomètre près du niveau, il n'a pas été nécessaire d'employer un second appareil; il a suffi d'utiliser une propriété des tubes de Natterer étudiée déjà par M. Gouy.

Dans l'appareil précédent, tout le liquide est vaporisé à $+9^{\circ},25$ si l'on a soin d'agiter le tube pour égaliser la température. A $+9^{\circ},25$, le niveau atteint l'extrémité inférieure du tube. Entre 0° et $9^{\circ},25$, il occupe une série de positions A, A', A'' et peut se maintenir en chacune d'elles jusqu'à sa disparition, si l'on continue à élever la température en cessant d'agiter. A $+9^{\circ}$, le niveau est en A'' près du réservoir du thermomètre inférieur. Le tube étant alors porté dans le bain d'eau à $+11^{\circ}$ et maintenu immobile, les thermomètres n'ont pas tardé à être en désaccord, l'écart maximum entre leurs indications étant presque aussi grand que dans l'expérience I.

IV. La simple observation du tube pendant l'échauffement permet de constater que la température est à peu près uniforme, d'une part dans la masse liquide, d'autre part dans la vapeur. C'est surtout au voisinage du niveau que la température varie rapidement avec la hauteur. En effet, dans la partie occupée par le liquide, les génératrices du tube paraissent rectilignes, ce qui montre que l'indice est constant; par suite, il en est de même de la densité et de la température. Les génératrices ne commencent à s'infléchir que très près du niveau, et cela quand on approche de la température critique. Au-dessus du niveau, les génératrices sont infléchies sur une faible

hauteur, puis deviennent de nouveau rectilignes, indiquant ainsi que la température redevient uniforme. On voit d'ailleurs facilement se former au-dessus du niveau une couche de vapeur dense, surtout au voisinage du point critique. Par agitation légère, cette couche donne naissance à des stries ondoyantes.

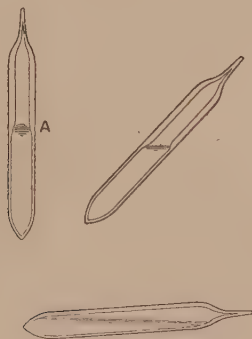
Au-dessus de la température critique, c'est également là où a disparu le niveau que la température varie le plus rapidement avec la hauteur.

V. Dans toutes les expériences, une fois la température critique dépassée, le contenu du tube est homogène si les thermomètres sont d'accord, hétérogène dans le cas contraire. Remarquons en passant que cette observation est relative à un gaz très pur.

VI. Avec le tube précédent, ainsi qu'avec d'autres tubes diversement remplis, l'hétérogénéité du contenu a pu être obtenue artificiellement, au-dessus de la température critique, en produisant une différence de température entre les deux moitiés du tube. Celui-ci ayant été d'abord conservé pendant plusieurs jours, ou même plusieurs mois, au-dessus de la température critique, vers $+18^{\circ}$ par exemple, la moitié inférieure est plongée dans un bain d'eau à $+12^{\circ}$ (soit 2° au-dessus du point critique), la moitié supérieure est tenue à la main. On voit alors ruisseler, le long des parois du tube, le gaz contracté par refroidissement, comme on verrait de l'air s'élever le long d'une paroi échauffée. Au bout d'une demi-minute environ on peut retirer le tube : les génératrices offrent alors l'aspect représenté *fig. 7* et l'on voit en A une zone de transition semblable à celle qu'on observe dans les tubes Natterer, mais un peu plus épaisse cependant ; la cause des différences de température étant ici extérieure au tube, il y a évidemment diffusion de la chaleur par les parois. En inclinant peu à peu le tube, cette zone s'étale et, par suite, s'amincit, donnant presque l'illusion d'un niveau de liquide.

Laissant la température s'uniformiser dans l'air ambiant à $+18^{\circ}$, le phénomène précédent est encore nettement perceptible au bout d'une heure.

Fig. 7.



L'expérience réussit encore assez bien, même si aucun point du tube n'est refroidi au-dessous de $+18^{\circ}$, température bien supérieure à la température critique.

Si le tube a été enfermé pendant plusieurs heures dans une armoire où la température soit constante, on ne constate, en le retournant, aucun mouvement dans la masse fluide et le tube paraît absolument vide; son contenu est alors homogène. Mais il est nécessaire, pour obtenir ce résultat, que la main de l'opérateur ne soit pas à proximité du tube.

On peut représenter graphiquement les résultats qui précèdent. Il convient, dans cette représentation, de tenir compte des pressions hydrostatiques dues à la pesanteur des fluides, en les exagérant toutefois beaucoup (*).

(*) Si l'on voulait représenter à la fois des variations de pression de plusieurs atmosphères et des variations de pression s'exprimant en millimètres d'eau, la figure serait de dimensions inacceptables. Il ne s'agit donc ici que d'une figure schématique.

Dans un tube de Natterer disposé verticalement, considérons une série de masses infiniment petites de gaz ou de liquide, égales entre elles, et disposées toutes sur l'axe du tube. Le lieu des points figuratifs de ces masses

Fig. 8.

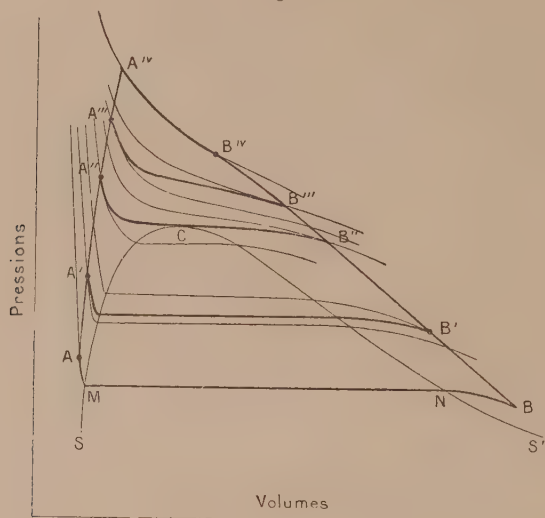
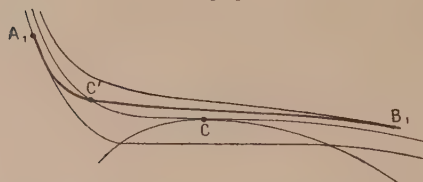


Fig. 9.



constituera une représentation détaillée de l'état du tube (*fig. 8 et 9*). Supposons qu'au début la température du tube soit uniforme et la saturation établie. Le lieu des points figuratifs sera un arc d'isotherme AMNB, BC représentant le niveau, et la distance verticale des points A et B représentant la différence des pressions hydro-

statiques entre ces points. Remarquons immédiatement que la distance verticale des points A et B est invariable avec la température, puisque la hauteur du tube est constante ainsi que la masse qu'il contient. Soit h cette hauteur caractéristique du tube considéré.

Élevons progressivement la température au moyen d'un bain d'eau. Bientôt la vapeur et le liquide sont à des températures qui s'écartent de plus en plus l'une de l'autre. Le lieu des points figuratifs est alors une ligne telle que A'B', les points A' et B' étant situés sur deux isothermes différentes : la distance A'B' est bien entendu égale à h .

La ligne A'B' continuant à s'élever, finit par devenir tangente à la courbe de saturation SS'. A ce moment, les points analogues à M et N ne sont plus séparés, il n'y a plus discontinuité dans la densité quand on franchit le niveau. La température critique est réalisée au niveau même ; au-dessous de celui-ci, il y a encore du liquide, au-dessus se trouve de la vapeur. C'est au voisinage immédiat du niveau que la température varie le plus rapidement avec la hauteur ; mais le niveau lui-même, situé dans une zone où la densité et l'indice varient d'une manière continue, ne peut être visible.

Le point de contact de A''B'' avec SS' est d'ailleurs le point critique lui-même ; cela est évident physiquement, et résulte, d'autre part, géométriquement de ce que les points M et N sont toujours situés sur une droite horizontale. Mais la ligne A''B'' n'a plus de partie rectiligne.

L'observation montre qu'avant que la température critique n'ait atteint le niveau, la couche de vapeur saturée qui surmonte celui-ci devient de plus en plus dense, et l'on assiste ainsi à la formation progressive de la couche de transition qui rendra invisible le ménisque.

Continuant l'expérience, la ligne figurative s'élève, en conservant la même forme générale, et coupe l'isotherme critique en un point C' (*fig. 9*) de plus en plus voisin

de A_1 . La surface de séparation du liquide et de la vapeur se rapproche de plus en plus de la partie inférieure du tube, mais rien n'indique où elle se trouve à un instant donné, car, suivant une ligne de transformation telle que $A_1 C' B_1$, on passe, sans transition visible, de l'état liquide à l'état gazeux (Andrews).

Quand la température critique est dépassée partout, on a une ligne telle que $A''' B'''$. La forme générale de cette ligne est bien celle indiquée par la figure. En effet, l'aspect présenté par les génératrices du tube montre que la variation de densité du contenu se produit presque tout entière dans la région où le niveau a disparu, sur une hauteur de quelques millimètres, c'est-à-dire pour une faible variation de la pression hydrostatique. Les points figuratifs de cette région seront donc distribués sur une ligne presque confondue avec une droite d'égale pression, et formant la majeure partie de $A''' B'''$. L'inclinaison de cette ligne ne serait appréciable qu'à une échelle excessive.

En dehors de cette région, les densités varient peu et sont inégales. Pour une même hauteur, la pression hydrostatique varie beaucoup plus dans la partie inférieure du tube que dans la partie supérieure. La ligne $A''' B'''$ se terminera donc par des arcs inégalement inclinés, correspondant à de faibles variations de densité, et à la presque totale variation de la pression hydrostatique.

On voit que si l'on construisait, sur le diagramme d'Andrews, cette ligne $A''' B'''$ qui traduit simplement l'aspect d'un tube de Natterer, comme cette ligne, en raison de sa faible inclinaison, couperait évidemment une série d'isothermes, on serait amené à prévoir que les deux extrémités du tube sont à des températures différentes, ce qui est le résultat même de l'expérience.

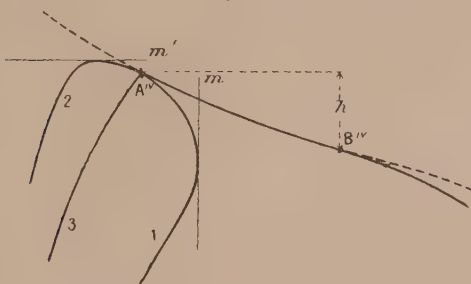
Lorsque tout le tube est arrivé à la même température, sa ligne figurative devient un arc d'isotherme $A'' B''$, la distance verticale des points A'' , B'' étant toujours égale à h .

Le lieu des points $A, A' \dots$ et celui de $B, B' \dots$ forment, avec $A^{iv}B^{iv}$, une ligne qui enveloppe SS' et se substitue à cette courbe dans les expériences ordinaires. Avec un fluide non pesant, dans des conditions telles que la température fût uniforme et la saturation toujours réalisée, cette ligne se confondrait avec SS' jusqu'à la température pour laquelle le niveau atteindrait l'une des extrémités du tube. On serait dans le cas théorique. On voit que la zone de transition, souvent considérée comme représentant encore le niveau, disparaîtra dans bien des cas à une température sensiblement supérieure à la température critique.

La forme des lignes AA^{iv} , BB^{iv} , au voisinage de $A^{iv}B^{iv}$, est aisée à connaître. Au sommet du tube la température est bientôt voisine de la température finale; la ligne BB^{iv} se confondra presque, vers B^{iv} , avec un arc de l'isotherme finale. Mais la ligne AA^{iv} ne peut arriver tangente à l'isotherme en A^{iv} .

Si l'arc terminal était tel que l'arc 1 (*fig. 10*), la

Fig. 10.



densité serait à la fin croissante. Comme elle décroît tout d'abord; elle passerait par un minimum m .

Si l'arc terminal était tel que 2, la pression au bas du tube passerait par un maximum, ce qui est impossible, puisqu'elle diffère d'une quantité constante de la pression au haut du

tube, laquelle est toujours croissante. On aura donc une ligne telle que 3. Ce fait ne paraîtra pas singulier, si l'on remarque qu'il y a lieu de tenir compte du temps; le diagramme ne serait complet qu'en rapportant la figure à trois axes, ceux des volumes, pressions et temps. Les courbes AA^{iv} , BB^{iv} seraient alors des courbes gauches asymptotes à des droites parallèles à l'axe des temps, se projetant sur le plan des PV en les points A^{iv} et B^{iv} . Ces droites seraient des génératrices du cylindre isotherme, ayant l'isotherme $A^{iv} B^{iv}$ pour directrice et parallèle à l'axe des temps.

La formule de M. Sarrau (¹)

$$(1) \quad p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{(v + \beta)^2}$$

permet de calculer, pour l'anhydride carbonique, les différences de densité résultant d'un défaut d'uniformité de la température.

Considérons le moment où le niveau arrive au point critique (courbe $A'' CB''$). Faisant abstraction de la pesanteur, la pression dans tout le tube est alors égale à la pression critique. Soient v et $T_c + \theta$, v' et $T_c - \theta'$ les volumes spécifiques et températures de la vapeur et du liquide, nous pourrions écrire les deux relations

$$(2) \quad p_c(v - \alpha) + K\varepsilon^{-T-\theta} \frac{v - \alpha}{(v + \beta)^2} = R(T_c + \theta),$$

$$(3) \quad p_c(v' - \alpha) + K\varepsilon^{-T+\theta'} \frac{v' - \alpha}{(v' + \beta)^2} = R(T_c - \theta'),$$

et retranchant membre à membre

$$(4) \quad p_c(v - v') + K\varepsilon^{-T} \left[\frac{v - \alpha}{(v + \beta)^2} \varepsilon^{-\theta} - \frac{v' - \alpha}{(v' + \beta)^2} \varepsilon^{\theta'} \right] = R(\theta + \theta').$$

Or, au point critique on a

$$p_c = \frac{RT_c}{8(\alpha + \beta)} \quad T_c \varepsilon^{T_c} = \frac{8K}{27R(\alpha + \beta)}$$

(¹) *Comptes rendus*, t. CI, p. 941 et p. 1145.

et l'équation (4) peut alors s'écrire

$$(5) \quad \frac{\nu - \nu'}{\alpha + \beta} + 27(\alpha + \beta) \left[\frac{\nu - \alpha}{(\nu + \beta)^2} \varepsilon^{-\theta} - \frac{\nu' - \alpha}{(\nu' + \beta)^2} \varepsilon^{\theta'} \right] = \frac{8(\theta + \theta')}{T_c}.$$

Sous cette forme l'équation (5) se prête aisément au calcul numérique.

Faisant par exemple $\theta' = 0$ et négligeant d'abord θ dans le premier membre, on a, pour une valeur donnée de $\nu - \nu'$, qui devient $\nu - \nu_c$, une première valeur de θ . Une discussion simple montre que la valeur exacte de θ est comprise entre celle que l'on obtient ainsi, soit θ_1 , et celle que l'on a admise pour θ dans le terme en ε du premier membre, c'est-à-dire zéro dans le cas présent. La moyenne $\frac{\theta_1}{2}$ étant substituée maintenant à θ dans le terme en ε , l'équation donne une nouvelle valeur approchée θ_2 . La valeur exacte de θ est encore comprise entre θ_1 et θ_2 et diffère peu de la moyenne $\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$. Une nouvelle substitution permettra d'obtenir une troisième valeur θ_3 et la valeur cherchée peut être prise égale à $\frac{\theta_2 + \theta_3}{2}$. Le calcul est d'ailleurs rapide, un seul logarithme étant à changer dans chaque opération.

Répétant le même calcul pour θ' , on obtient ainsi séparément les résultats relatifs à la vapeur et au liquide; ces résultats sont indiqués dans le Tableau suivant :

Vapeur	Liquide		Vapeur	Liquide	
$T - T_c = \theta$	$T'_c - T' = \theta'$	$T - T'$	$\nu - \nu_c$	$\nu_c - \nu'$	$\nu - \nu'$
⁰ 0,000302	⁰ 0,000306	⁰ 0,000608	2 ⁰ / ₁₀ ν_c	2 ⁰ / ₁₀ ν_c	4 ⁰ / ₁₀
0,0053	0,0062	0,0115	5 »	5 »	10 »
0,04	0,04	0,08	10 »	9 »	19 »
0,04	0,054	0,094	10 »	10 »	20 »
0,23	0,24	0,47	20 »	15 »	35 »
0,23	0,43	0,66	20 »	20 »	40 »
0,8	0	0,8	30 »	»	»

Ces résultats sont relatifs à l'anhydride carbonique supposé placé dans un lieu où la pesanteur n'existerait pas.

On voit que ces différences de densité seraient toutes susceptibles d'être représentées à l'échelle de la *fig.* 8.

Les causes des inégalités de température observées sont les suivantes :

1° La masse du liquide à échauffer est, à volume égal, beaucoup plus grande que celle de la vapeur.

2° La vaporisation est, pour le liquide, une cause de refroidissement.

3° La chaleur spécifique du liquide croît avec la température, dépasse celle de l'eau au voisinage du point critique et devient infinie en ce point (1).

*Explication des phénomènes présentés par les tubes
de Natterer.*

I. Avec des tubes très diversement remplis le niveau reste observable jusqu'au point critique si le tube n'est pas agité, et se déplace en général peu.

D'après ce qu'on vient de voir, les choses se passent comme si, au point critique, les densités du liquide et de la vapeur étaient différentes. Or, dans un tube où la densité moyenne est comprise entre celle du liquide et celle de la vapeur, le niveau existe ; par suite le niveau pourra être observé jusqu'à ce qu'il arrive à la température critique, avec des tubes dans lesquels la densité moyenne peut varier dans le rapport de 10 à 15.

De plus, le niveau doit peu se déplacer pendant l'échauffement. Si la densité moyenne est inférieure à la densité

(1) Il résulte des expériences faites par M. Matthias (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 404) qu'à 0°,5 au-dessous de la température critique la chaleur spécifique de l'anhydride sulfureux liquide est sensiblement triple de celle de l'eau.

critique, la vapeur occupe plus de la moitié du tube; comme elle se surchauffe et demeure constamment moins dense que si elle était saturée à la température du niveau, le liquide a beaucoup moins de vapeur à fournir que si la saturation était réalisée. Au point de vue de la variation de volume la dilatation peut compenser en grande partie la vaporisation.

Si la densité moyenne dépasse la densité critique, le niveau doit s'élever parce que le liquide se dilate et par suite de la condensation, finalement totale, de la vapeur. Or cette condensation ne se produit pas, la vapeur étant surchauffée, et l'une des deux causes de l'ascension du niveau est supprimée.

II. Dans un tube Natterer, au moment où le niveau devient indécis, la pression est égale à la pression critique et, dans une large mesure, indépendante du remplissage.

Quand le niveau arrive à la température critique, la pression, au niveau même, est nécessairement égale à la pression critique (*fig.* 8). Elle est, aux effets de pesanteur près, la même dans tout le tube, et par suite est indépendante du remplissage, dans les limites où le niveau est observable jusqu'au point critique. Ce résultat est conforme à l'observation.

Pour cette raison les courbes divergentes étudiées dans le chapitre I, et représentées (*fig.* 5), partiront bien d'un point unique.

III. En arrivant à la température critique, le niveau disparaît dans une couche de transition où la densité varie d'une manière continue (effets de mirage).

Ce phénomène, dont on a vu l'explication, se produira toujours quand on atteindra le point critique par élévation de la température.

L'échauffement ne pouvant être infiniment lent, et la chaleur spécifique du liquide devenant infinie, des inégalités de température se produiront nécessairement, ayant

leur maximum d'effet au point critique, où le coefficient de dilatation à pression constante devient infini.

Cette couche de transition ne saurait être considérée comme étant un état transitoire du ménisque. La *fig. 9* montre en effet que le niveau *C'* descend progressivement vers le bas du tube, en restant complètement invisible, et abandonne la zone de transition. Celle-ci, constituée alors par du gaz, marque seulement la région du tube où se sont produites les inégalités de température.

La formation de stries, au voisinage du lieu de disparition du niveau, s'explique aisément si l'on considère que, d'après le Tableau donné plus haut, de très faibles différences de température suffisent à produire de notables variations de densité. Mais il n'y a pas lieu de supposer que les stries doivent être constituées par du liquide devenu miscible avec sa vapeur : on les obtient en effet, à la température ordinaire, dans de l'air rendu suffisamment dense et réfringent par une compression à 300^{atm}, et dont la température n'est pas uniforme. Elles sont seulement moins visibles que dans un fluide aussi dilatable que l'est une vapeur ou un liquide au voisinage du point critique.

Il est d'ailleurs évident que si l'on retourne un tube Natterer avant que la totalité de son contenu n'ait dépassé la température critique (*fig. 9*), le liquide résiduel se divisera avec la plus grande facilité, et se vaporisera rapidement dans la vapeur dense et chaude qui le surmonte. On aura l'illusion du mélange d'un liquide avec sa vapeur.

IV. Après la transformation apparente du ménisque en une zone de transition, le contenu d'un tube Natterer reste hétérogène pendant un temps assez long, bien que la température critique ait été dépassée, pourvu que le tube ne soit pas agité.

Il suffit, pour expliquer ce fait, de remarquer que la courbe *A''CB''* (*fig. 8*) ne peut se transformer en un arc

d'isotherme $A''B''$ sans passer par des formes intermédiaires telles que $A'''B'''$.

V. M. de Heen ⁽¹⁾ a observé qu'au point critique la densité de la vapeur (qu'il suppose saturée) a pour maximum la densité du liquide lui-même, ce maximum n'étant rigoureusement atteint que si, au point critique, le volume offert à la vapeur se réduit à zéro.

Il suffit de considérer la courbe $A''CB''$ (*fig. 8*) pour constater que, si la température n'est pas uniforme, la densité moyenne de la vapeur ne sera égale à la densité du liquide au niveau que si le point B'' se confond avec le point C, c'est-à-dire si le liquide remplit complètement le tube au moment où le niveau arrive au point critique.

Le résultat observé par M. de Heen s'explique ainsi sans faire intervenir l'hypothèse qu'il existe, à une même température, une infinité de vapeurs saturées de densités différentes. Ce qui existe, ce sont des vapeurs non saturées.

VI. M. de Heen ⁽²⁾ a également observé qu'en plongeant un tube Natterer dans de l'eau à $+33^{\circ}$, puis le retirant *au moment où l'équilibre de température était réalisé*, on obtenait une condensation qui n'était pas uniforme. Le contraire avait lieu quand le tube avait été maintenu à $+33^{\circ}$ pendant vingt-quatre heures, ou agité par retournement.

M. de Heen n'indiquant pas comment il s'assurait que l'équilibre de température était réalisé, il est permis de supposer que la durée de l'expérience était insuffisante pour que la température du tube fût uniforme. Il n'en était évidemment plus de même au bout de vingt-quatre heures, ou après agitation. D'ailleurs, rien n'autorise à

⁽¹⁾ *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIV, p. 269.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. XXV, p. 14.

admettre qu'il s'agissait d'un gaz pur et sec. L'inégale répartition des impuretés suffirait à la rigueur à expliquer les faits, et aurait cessé au bout de vingt-quatre heures ou par agitation.

VII. Dans un tube en O, l'égalité de densité au-dessus du point critique s'obtient plus rapidement que dans un tube Natterer droit. Il en est de même dans un tube en U renversé.

Pour expliquer ce fait, il suffit de remarquer que, si le remplissage critique est à peu près réalisé, le niveau du liquide, dans ces tubes, est bientôt voisin de la courbure supérieure; il est alors en contact avec la partie la plus élevée, par suite la plus chaude, de la colonne de vapeur. C'est le contraire de ce qui a lieu dans un tube droit.

VIII. Il est évident que si l'on agite fréquemment un tube Natterer, pendant qu'on élève sa température, les inégalités de température disparaîtront presque complètement et, avec elles, les phénomènes qui en dépendent. Il en sera de même si l'on atteint le point critique par refroidissement.

L'influence de la pesanteur produit des effets analogues aux précédents, auxquels ils s'ajoutent, mais beaucoup plus faibles.

Dans un tube Natterer convenablement rempli, maintenu à la température critique, la ligne figurative de l'état du tube, construite en tenant compte de la pesanteur, est un arc de l'isotherme critique, et comprend le point critique pour un remplissage convenable. Au voisinage du *niveau critique*, où la compressibilité devient infinie, la variation du volume spécifique atteint, d'après les calculs de M. Gouy ⁽¹⁾, 2 pour 100 du volume critique pour

(¹) *Comptes rendus*, t. CXV, p. 720.

une hauteur de $3^{\text{mm}},86$, et 4 pour 100 sur une hauteur de $30^{\text{mm}},96$.

Mais les variations correspondantes de l'indice sont très faibles, même pour la hauteur de $30^{\text{mm}},96$ qui dépasse celle de la zone de transition ordinairement observée. En effet, l'indice de l'anhydride carbonique liquide est seulement 1,196 à $+15^{\circ}$ (Bleekroode) et l'indice critique est 1,12 si l'on admet la constance du rapport $\frac{n-1}{D}$. A des variations de volume spécifique de 2 pour 100 et 4 pour 100 correspondent, par suite, des variations d'indice égales à 0,0024 et 0,0048. Cette dernière valeur est six fois plus petite que la différence des indices de l'eau et de l'alcool, et ne peut donner lieu à des phénomènes bien marqués. Le calcul indique du reste que, sur la hauteur de $30^{\text{mm}},96$ correspondante, la distance apparente de deux génératrices extérieures du tube ne varie, par l'effet de la réfraction, que de 1 pour 100. Cette distance apparente varie, au contraire, de 6 pour 100 (1) pour une variation de volume spécifique de 20 pour 100, correspondant à une différence de température de $0^{\circ},094$, très inférieure à celles observées dans les expériences I et III. Une différence de température de $0^{\circ},0006$ suffirait d'ailleurs à produire le même effet que la pesanteur agissant sur une hauteur de $30^{\text{mm}},96$.

Si les variations de densité, dues à la compression du fluide sous son propre poids, étaient appréciables à la vue simple, on les observerait aussi bien en arrivant à la température critique par refroidissement que par échauffement : il est au moins douteux qu'on ait jamais observé, sans le secours d'un instrument, la formation d'une zone de transition dans un tube Natterer amené à la température critique par refroidissement.

(1) Les résultats sont sensiblement les mêmes dans des tubes de dimensions différentes, en verre ou en cristal.

En résumé, la cause principale des phénomènes présentés par les tubes de Natterer est directement accessible à l'expérience et consiste en un défaut d'uniformité de la température. L'influence de la pesanteur ne constitue qu'une cause perturbatrice secondaire, agissant dans le même sens que la première, avec laquelle elle est parfaitement compatible. Les phénomènes observés s'expliquent ainsi d'une façon complète, et sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une hypothèse nouvelle.

Vu et approuvé :

Paris, le 31 mars 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 mars 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
23439 Quai des Grands-Augustins, 55.
